

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-206012  
(P2002-206012A)

(43) 公開日 平成14年7月26日 (2002.7.26)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup>            | 識別記号  | F I            | テーマコード(参考) |
|--------------------------------------|-------|----------------|------------|
| C 0 8 F 232/00                       |       | C 0 8 F 232/00 | 2 H 0 2 5  |
| 220/18                               |       | 220/18         | 4 J 0 3 2  |
| 222/06                               |       | 222/06         | 4 J 1 0 0  |
| C 0 8 G 61/06                        |       | C 0 8 G 61/06  |            |
| G 0 3 F 7/039                        | 6 0 1 | G 0 3 F 7/039  | 6 0 1      |
| 審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 42 頁) 最終頁に続く |       |                |            |

(21) 出願番号 特願2001-331910(P2001-331910)  
 (22) 出願日 平成13年10月30日 (2001. 10. 30)  
 (31) 優先権主張番号 特願2000-343324(P2000-343324)  
 (32) 優先日 平成12年11月10日 (2000. 11. 10)  
 (33) 優先権主張国 日本 (J P)

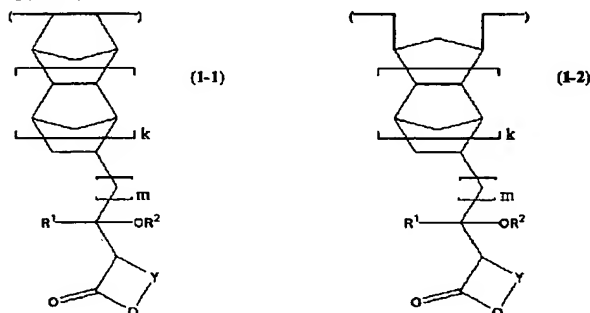
(71) 出願人 000002060  
 信越化学工業株式会社  
 東京都千代田区大手町二丁目6番1号  
 (72) 発明者 橋 誠一郎  
 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1  
 信越化学工業株式会社新機能材料技術研究  
 所内  
 (72) 発明者 中島 睦雄  
 新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1  
 信越化学工業株式会社新機能材料技術研究  
 所内  
 (74) 代理人 100079304  
 弁理士 小島 隆司 (外1名)  
 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子化合物、レジスト材料、及びパターン形成方法

(57) 【要約】

【解決手段】 式(1-1)又は(1-2)で示される  
 繰り返し単位を含有することを特徴とする重量平均分子  
 量1,000~500,000の高分子化合物。

【化1】



(R<sup>1</sup>は水素原子、又は炭素数1~6の直鎖状、分岐状  
 又は環状のアルキル基、R<sup>2</sup>は水素原子、又は炭素数1  
 ~15のアシル基もしくはアルコキシルカルボニル基を  
 示し、構成炭素原子上の水素原子の一部又は全部がハロ  
 ゲン原子に置換されていてもよい。Yは、炭素数1~1

5の2価の基を示し、結合する原子団と共に環状構造を  
 形成する。kは0又は1、mは0~5の整数である。)

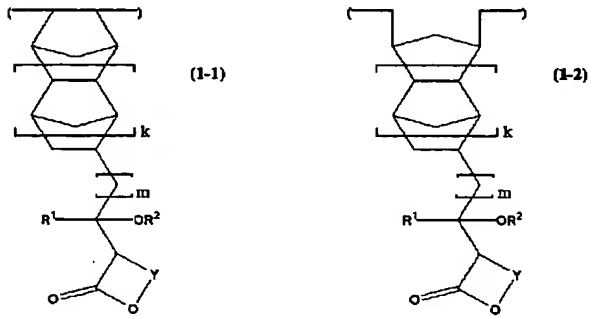
【効果】 本発明の高分子化合物をベース樹脂としたレ  
 ジスト材料は、高エネルギー線に感応し、感度、解像  
 性、エッチング耐性に優れているため、電子線や遠紫外  
 線による微細加工に有用である。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(1-1)又は(1-2)で示される繰り返し単位を含有することを特徴とする重量平均分子量1,000~500,000の高分子化合物。

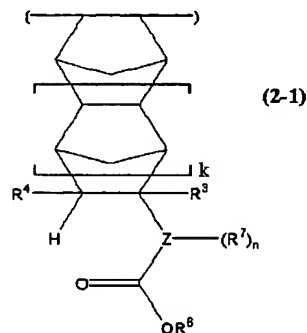
## 【化1】



(式中、 $R^1$ は水素原子、又は炭素数1~6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 $R^2$ は水素原子、又は炭素数1~15のアシル基もしくはアルコキシカルボニル基を示し、構成炭素原子上の水素原子の一部又は全部がハロゲン原子に置換されていてもよい。 $Y$ は、炭素数1~15の2価の基を示し、結合する原子団と共に環状構造を形成する。 $k$ は0又は1、 $m$ は0~5の整数である。)

【請求項2】 上記一般式(1-1)で示される繰り返し単位に加え、下記一般式(2-1)で示される繰り返し単位を含有することを特徴とする請求項1記載の高分子化合物。

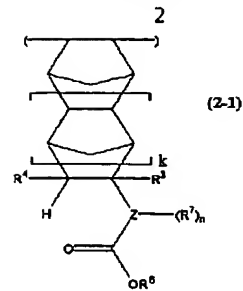
## 【化2】



(式中、 $k$ 、 $n$ 、 $R^1 \sim R^4$ は上記と同様である。)

【請求項4】 上記一般式(1-1)で示される繰り返し単位に加え、下記一般式(4)で示される繰り返し単位又は該単位及び下記一般式(2-1)で示される繰

\*



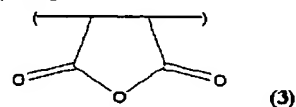
(式中、 $k$ は上記と同様である。 $R^3$ は水素原子、メチル基又は $CH_2CO_2R^5$ を示す。 $R^4$ は水素原子、メチル基又は $CO_2R^5$ を示す。 $R^5$ は炭素数1~15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 $R^6$ は酸不安定基を示す。 $R^7$ はハロゲン原子、水酸基、炭素数1~15の直鎖状、分岐状又は環状のアルコキシ基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基又はアルキルスルフォニルオキシ基、又は炭素数2~15の直鎖状、分岐状又は環状のアルコシアルコキシ基を示し、構成炭素原子上の水素原子の一部又は全部がハロゲン原子に置換されていてもよい。 $Z$ は単結合又は炭素数1~5の直鎖状、分岐状又は環状の $(n+2)$ 価の炭化水素基を示し、炭化水素基である場合には、1個以上のメチレンが酸素に置換されて鎖状又は環状のエーテルを形成したり、同一炭素上の2個の水素が酸素に置換されてケトン

20

を形成してもよい。 $n$ は0、1又は2である。)

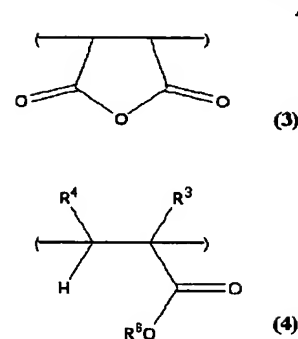
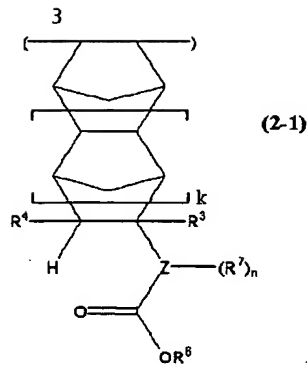
【請求項3】 上記一般式(1-1)で示される繰り返し単位に加え、下記一般式(2-1)及び(3)で示される繰り返し単位を含有することを特徴とする請求項1記載の高分子化合物。

## 【化3】



返し単位と、更に下記一般式(3)で示される繰り返し単位を含有することを特徴とする請求項1記載の高分子化合物。

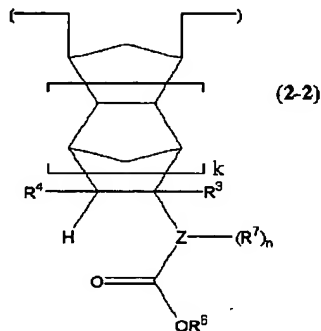
## 【化4】



(式中、 $k$ 、 $n$ 、 $R^1 \sim R^7$ は上記と同様である。)

【請求項5】 上記一般式(1-2)で示される繰り返し単位に加え、下記一般式(2-2)で示される繰り返し単位を含有することを特徴とする請求項1記載の高分子化合物。

【化5】



(式中、 $k$ 、 $n$ 、 $R^1 \sim R^7$ は上記と同様である。)

【請求項6】 請求項1乃至5のいずれか1項に記載の高分子化合物を含むことを特徴とするレジスト材料。

【請求項7】 請求項6に記載のレジスト材料を基板上に塗布する工程と、加熱処理後フォトリソグラフィを介して高エネルギー線もしくは電子線で露光する工程と、必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、(1)特定の繰り返し単位を含有する高分子化合物(2)この高分子化合物をベース樹脂として含有するレジスト材料、及び(3)このレジスト材料を用いたパターン形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、LSIの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が求められているなか、次世代の微細加工技術として遠紫外線リソグラフィが有望視されている。中でもKrFエキシマレーザー光、ArFエキシマレーザー光を光源としたフォトリソグラフィは、0.3  $\mu\text{m}$ 以下の超微細加工に不可欠な技術と

してその実現が切望されている。

【0003】KrFエキシマレーザー用レジスト材料では、実用可能レベルの透明性とエッチング耐性を併せ持つポリヒドロキシスチレンが事実上の標準ベース樹脂となっている。ArFエキシマレーザー用レジスト材料では、ポリアクリル酸又はポリメタクリル酸の誘導体や脂肪族環状化合物を主鎖に含有する高分子化合物等の材料が検討されているが、いずれのものについても長所と短所があり、未だ標準ベース樹脂が定まっていないのが現状である。

【0004】即ち、ポリアクリル酸又はポリメタクリル酸の誘導体を用いたレジスト材料の場合、酸分解性基の反応性が高い、基板密着性に優れる等の利点があり、感度と解像性については比較的良好な結果が得られるものの、樹脂の主鎖が軟弱なためにエッチング耐性が極めて低く、実用的でない。一方、脂肪族環状化合物を主鎖に含有する高分子化合物を用いたレジスト材料の場合、樹脂の主鎖が十分剛直なためにエッチング耐性は実用レベルにあるものの、酸分解性保護基の反応性がアクリル系のものに比べて大きく劣るために低感度及び低解像性であり、また樹脂の主鎖が剛直過ぎるために基板密着性が低く、やはり好適でない。パターンルールのより一層の微細化が求められる中、感度、解像性、及びエッチング耐性のすべてにおいて優れた性能を発揮するレジスト材料が必要とされているのである。

【0005】

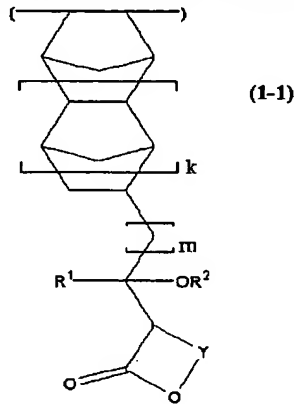
【発明が解決しようとする課題】本発明は上記事情に鑑みなされたもので、(1)反応性、剛直性及び基板密着性に優れる高分子化合物、(2)該高分子化合物をベース樹脂とし、従来品を大きく上回る解像性及びエッチング耐性を有するレジスト材料、及び(3)該レジスト材料を用いたパターン形成方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者は上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、後述する方法によって得られる下記一般式(1-1)又は(1-2)で示される繰り返し単位を含有する重量平均分子量1,000~500,000の新規高分

子化合物が反応性、剛直性及び基板密着性に優れること、この化合物をベース樹脂として用いたレジスト材料が高解像性及び高エッチング耐性を有すること、そしてこのレジスト材料が精密な微細加工に極めて有効であることを知見した。

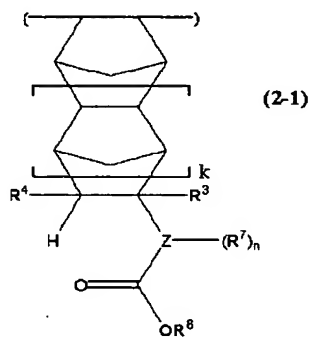
【0007】即ち、本発明は下記の高分子化合物を提供\*



(式中、R¹は水素原子、又は炭素数1～6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。R²は水素原子、又は炭素数1～15のアシル基もしくはアルコキシカルボニル基を示し、構成炭素原子上の水素原子の一部又は全部がハロゲン原子に置換されていてもよい。Yは、炭素数1～15の2価の基を示し、結合する原子団と共に環状構造を形成する。kは0又は1、mは0～5の整数である。)

【0008】[11]上記一般式(1-1)で示される繰り返し単位に加え、下記一般式(2-1)で示される繰り返し単位を含有することを特徴とする[1]に記載の高分子化合物。

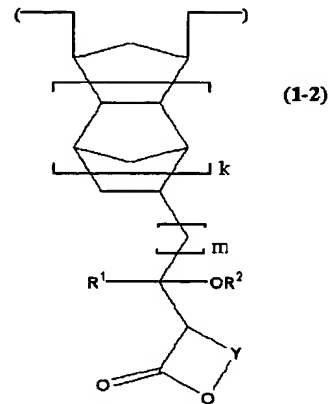
【化7】



\*する。

[1]下記一般式(1-1)又は(1-2)で示される繰り返し単位を含有することを特徴とする重量平均分子量1,000～500,000の高分子化合物。

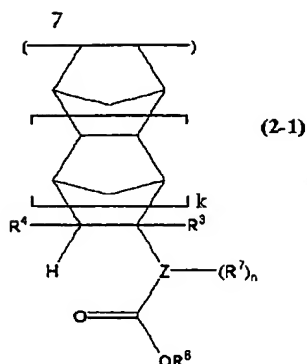
【化6】



(式中、kは上記と同様である。R³は水素原子、メチル基又はCH₂CO₂R⁵を示す。R⁴は水素原子、メチル基又はCO₂R⁵を示す。R⁵は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。R⁶は酸不安定基を示す。R⁷はハロゲン原子、水酸基、炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルコキシ基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基又はアルキルスルフォニルオキシ基、又は炭素数2～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルコシアルコキシ基を示し、構成炭素原子上の水素原子の一部又は全部がハロゲン原子に置換されていてもよい。Zは単結合又は炭素数1～5の直鎖状、分岐状又は環状の(n+2)価の炭化水素基を示し、炭化水素基である場合には、1個以上のメチレンが酸素に置換されて鎖状又は環状のエーテルを形成したり、同一炭素上の2個の水素が酸素に置換されてケトン形成してもよい。nは0、1又は2である。)

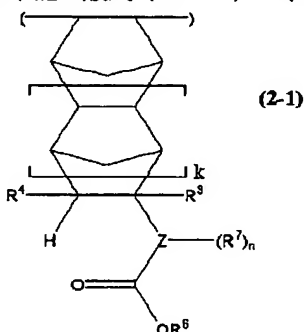
【0009】[111]上記一般式(1-1)で示される繰り返し単位に加え、下記一般式(2-1)及び(3)で示される繰り返し単位を含有することを特徴とする[1]に記載の高分子化合物。

【化8】



(式中、k、n、R<sup>1</sup>~R<sup>7</sup>は上記と同様である。)

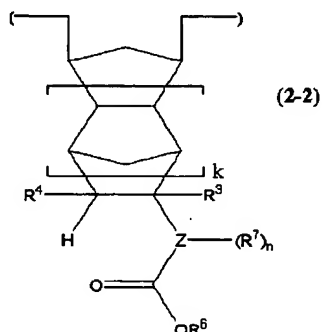
【0010】[IV] 上記一般式(1-1)で示される繰り返し単位に加え、下記一般式(4)で示される繰り返し単位又は該単位及び下記一般式(2-1)で示され\*



(式中、k、n、R<sup>1</sup>~R<sup>7</sup>は上記と同様である。)

【0011】[V] 上記一般式(1-2)で示される繰り返し単位に加え、下記一般式(2-2)で示される繰り返し単位を含有することを特徴とする[ I ]に記載の高分子化合物。

【化10】

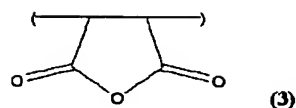


(式中、k、n、R<sup>1</sup>~R<sup>7</sup>は上記と同様である。)

【0012】また、本発明は下記のレジスト材料を提供する。

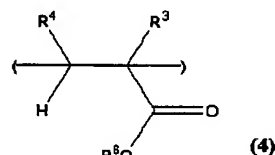
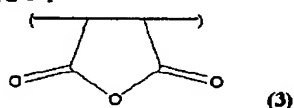
【VI】[ I ]乃至[ V ]のいずれかに記載の高分子化合物を含むことを特徴とするレジスト材料。更に、本発明は下記のパターン形成方法を提供する。

【VII】[VI]に記載のレジスト材料を基板上に塗



\* る繰り返し単位と、更に下記一般式(3)で示される繰り返し単位を含有することを特徴とする[ I ]に記載の高分子化合物。

【化9】

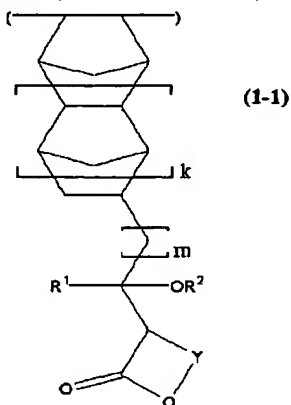


布する工程と、加熱処理後フォトマスクを介して高エネルギー線もしくは電子線で露光する工程と、必要に応じて加熱処理した後、現像液を用いて現像する工程とを含むことを特徴とするパターン形成方法。

【0013】上記一般式(1-1)又は(1-2)で示される繰り返し単位を含有する高分子化合物は、架橋を持つ脂環を主鎖に含有しているため、高い剛直性を有する。また、ヒドロキシル基あるいはアシルオキシ基あるいはアルコキシカルボニルオキシ基に加え、ラクトン構造を有するため、極性が高く、基板密着性にも優れる。更に、ラクトン構造と剛直な主鎖との間に導入された適当な長さのスペーサーによって従来過剰であった剛直性が適度に緩和され、またラクトン構造部分が主鎖から離れて配置されるために極性基としてより有効に働くようになり、結果として従来品を大きく上回る基板密着性を有するものとなった。また、従来より大きな問題であった反応性の低さに関しても、スペーサー導入の効果で発生酸の拡散性が高くなったことで改善され、同時にラインエッジラフネスの低減も達成された。従って、この高分子化合物をベース樹脂としたレジスト材料は、感度、解像性及びエッチング耐性のすべてにおいて優れた性能を有し、微細パターンの形成に極めて有用なものとなるのである。

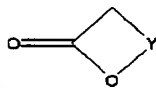
【0014】以下、本発明につき更に詳細に説明する。

本発明の新規高分子化合物は、下記一般式(1-1)又は(1-2)で示される繰り返し単位を含有することを特徴とする重量平均分子量1,000~500,000\*



【0016】式中、R¹は水素原子、又は炭素数1~6の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、アルキル基として具体的には、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、tert-アミル、n-ペンチル、n-ヘキシル、シクロペンチル、シクロヘキシル等を例示できる。R²は水素原子、又は炭素数1~15のアシル基もしくはアルコキシカルボニル基を示し、構成炭素原子上の水素原子の一部又は全部がハロゲン原子に置換されていてもよい。具体的には、ホルミル、アセチル、プロピオニル、ピバロイル、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、tert-ブトキシカルボニル、トリフルオロアセチル、トリクロロアセチル、3,3,3-トリフルオロプロピオニル等を例示できる。Yは、炭素数1~15の2価の有機基を示し、結合する原子団と共に環状構造を形成する。具体的には、下記部分構造

【化12】



として、ラクトン構造

【化13】



又は、これらにシクロアルカン、シクロアルケン、芳香族炭化水素などの炭化水素環又はヘテロ原子を含有する複素環が縮合した構造を例示できる。kは0又は1、mは0~5の整数である。より好ましくは0~3である。

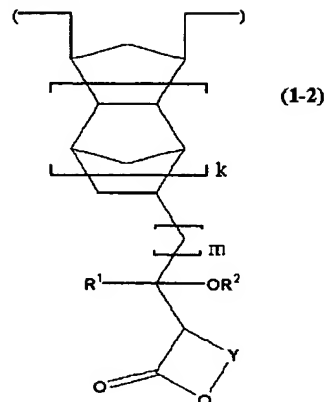
【0017】また、本発明の高分子化合物は、より具体的には次の4種類のものとすることができる。

(1) 上記一般式(1-1)で示される繰り返し単位に

\*のものである。

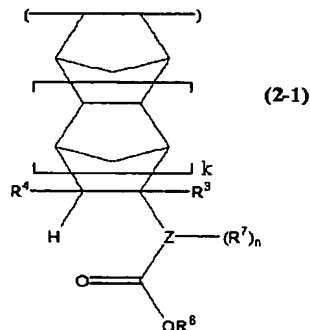
【0015】

【化11】



加え、下記一般式(2-1)で示される繰り返し単位を含有するもの。

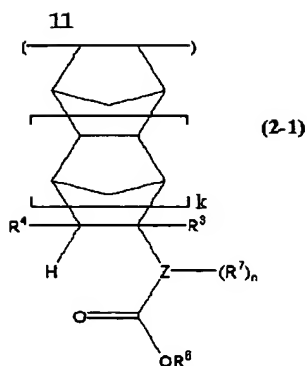
【化14】



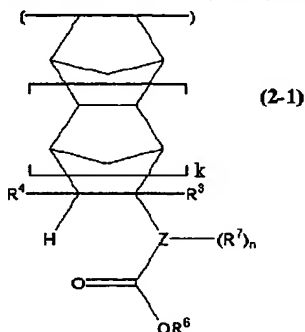
(式中、kは上記と同様である。R³は水素原子、メチル基又はCH₂CO₂R⁵を示す。R⁴は水素原子、メチル基又はCO₂R⁵を示す。R⁵は炭素数1~15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。R⁶は酸不安定基を示す。R⁷はハロゲン原子、水酸基、炭素数1~15の直鎖状、分岐状又は環状のアルコキシ基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基又はアルキルスルフォニルオキシ基、又は炭素数2~15の直鎖状、分岐状又は環状のアルコキシアルコキシ基を示し、構成炭素原子上の水素原子の一部又は全部がハロゲン原子に置換されていてもよい。Zは単結合又は炭素数1~5の直鎖状、分岐状又は環状の(n+2)価の炭化水素基を示し、炭化水素基である場合には、1個以上のメチレンが酸素に置換されて鎖状又は環状のエーテルを形成したり、同一炭素上の2個の水素が酸素に置換されてケトン形成してもよい。nは0、1又は2である。)

【0018】(2) 上記一般式(1-1)で示される繰り返し単位に加え、下記一般式(2-1)及び(3)で示される繰り返し単位を含有するもの。

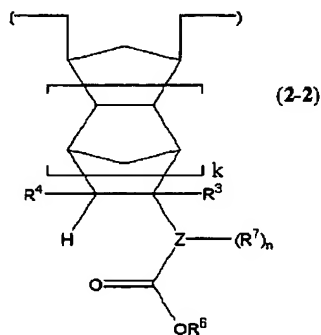
【化15】



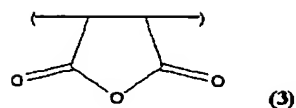
(式中、 $k$ 、 $n$ 、 $R^1 \sim R^7$ は上記と同様である。)  
 【0019】(3) 上記一般式(1-1)で示される繰  
 り返し単位に加え、下記一般式(4)で示される繰  
 り返し単位又は該単位及び下記一般式(2-1)で示される\*



(式中、 $k$ 、 $n$ 、 $R^1 \sim R^7$ は上記と同様である。)  
 【0020】(4) 上記一般式(1-2)で示される繰  
 り返し単位に加え、下記一般式(2-2)で示される繰  
 り返し単位を含有するもの。  
 【0021】  
 【化17】

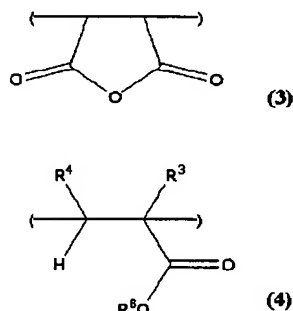


(式中、 $k$ 、 $n$ 、 $R^1 \sim R^7$ は上記と同様である。)  
 【0022】ここで、 $R^1$ は水素原子、メチル基又は $C$   
 $H_2CO_2$ 、 $R^1$ を示す。 $R^4$ は水素原子、メチル基又は $CO$   
 $_2$ 、 $R^4$ を示す。 $R^3$ は炭素数1~15の直鎖状、分岐状又  
 は環状のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチ  
 ル基、プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、 $s$   
 $ec$ -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 $tert$ -アミ



\* 繰返し単位と、更に下記一般式(3)で示される繰  
 返し単位を含有するもの。

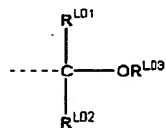
【化16】



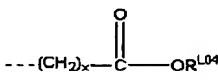
ル基、 $n$ -ペンチル基、 $n$ -ヘキシル基、シクロペンチ  
 ル基、シクロヘキシル基、エチルシクロペンチル基、ブ  
 チルシクロペンチル基、エチルシクロヘキシル基、ブチ  
 ルシクロヘキシル基、アダマンチル基、エチルアダマン  
 チル基、ブチルアダマンチル基等を例示できる。 $R^6$ は  
 酸不安定基を示し、その具体例については後述する。 $R$   
 $^7$ はハロゲン原子、水酸基、炭素数1~15の直鎖状、  
 分岐状又は環状のアルコキシ基、アシルオキシ基、アル  
 コキシカルボニルオキシ基又はアルキルスルフォニルオ  
 キシ基、又は炭素数2~15の直鎖状、分岐状又は環状  
 のアルコキシアルコキシ基を示し、構成炭素原子上の水  
 素原子の一部又は全部がハロゲン原子に置換されていま  
 てもよく、具体的にはフッ素、塩素、臭素、メトキシ基、  
 エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、 $n$ -ブ  
 トキシ基、 $sec$ -ブトキシ基、 $tert$ -ブトキシ  
 基、 $tert$ -アミロキシ基、 $n$ -ペントキシ基、 $n$ -  
 ヘキシルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、シクロヘ  
 キシルオキシ基、エチルシクロペンチルオキシ基、ブチ  
 ルシクロペンチルオキシ基、エチルシクロヘキシルオキ  
 シ基、ブチルシクロヘキシルオキシ基、アダマンチルオ  
 キシ基、エチルアダマンチルオキシ基、ブチルアダマン  
 チルオキシ基、フォルミルオキシ基、アセトキシ基、エ  
 チルカルボニルオキシ基、ピバロイルオキシ基、メトキ  
 シカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、

13

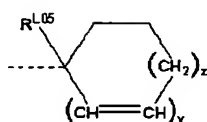
tert-ブトキシカルボニルオキシ基、メタンスルフォニルオキシ基、エタンスルフォニルオキシ基、n-ブタンスルフォニルオキシ基、トリフルオロアセトキシ基、トリクロロアセトキシ基、2, 2, 2-トリフルオロエチルカルボニルオキシ基、メトキシメトキシ基、1-エトキシエトキシ基、1-エトキシプロポキシ基、1-tert-ブトキシエトキシ基、1-シクロヘキシルオキシエトキシ基、2-テトラヒドロフランオキシ基、2-テトラヒドロピラニルオキシ基等を例示できる。Zは単結合又は炭素数1~5の直鎖状、分岐状又は環状の(n+2)価の炭化水素基を示し、炭化水素基である場合には、1個以上のメチレンが酸素に置換されて鎖状又は環状のエーテルを形成したり、同一炭素上の2個の水素が酸素に置換されてケトンを形成してもよく、例えばn=0の場合には、具体的にはメチレン、エチレ\*



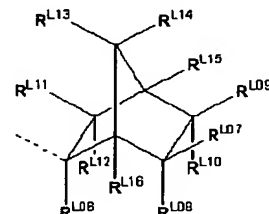
(L1)



(L2)



(L3)



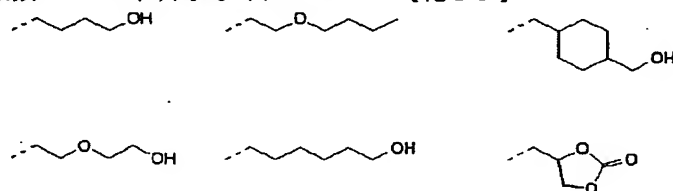
(L4)

【0025】ここで、鎖線は結合手を示す(以下、同様)。式中、R<sup>L01</sup>、R<sup>L02</sup>は水素原子又は炭素数1~18、好ましくは1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、2-エチルヘキシル基、n-オクチル基等

※~10の酸素原子等のヘテロ原子を有してもよい1価の炭化水素基を示し、直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、これらの水素原子の一部が水酸基、アルコキシ基、オキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基等に置換されたものを挙げることができ、具体的には下記の置換アルキル基等が例示できる。

【0026】

【化19】



【0027】R<sup>L01</sup>とR<sup>L02</sup>、R<sup>L01</sup>とR<sup>L03</sup>、R<sup>L02</sup>とR<sup>L03</sup>とは環を形成してもよく、環を形成する場合にはR<sup>L01</sup>、R<sup>L02</sup>、R<sup>L03</sup>はそれぞれ炭素数1~18、好ましくは1~10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。

【0028】R<sup>L04</sup>は炭素数4~20、好ましくは4~15の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1~6のトリアルキルシリル基、炭素数4~20のオキソアルキル基又は上記一般式(L1)で示される基を示し、三級アルキル基としては、具体的にはtert-ブチル基、tert-アミル基、1, 1-ジエチルプロピル基、2-シクロペンチルプロパン-2-イル基、2-シクロヘキシルプロパン-2-イル基、2-(ビスクロ

40

50

【2, 2, 1】ヘブタン-2-イル)プロパン-2-イル基、2-(アダマンタン-1-イル)プロパン-2-イル基、1-エチルシクロペンチル基、1-ブチルシクロペンチル基、1-エチルシクロヘキシル基、1-ブチルシクロヘキシル基、1-エチル-2-シクロペンテニル基、1-エチル-2-シクロヘキセニル基、2-メチル-2-アダマンチル基、2-エチル-2-アダマンチル基等が例示でき、トリアルキルシリル基としては、具体的にはトリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチル-tert-ブチルシリル基等が例示でき、オキソアルキル基としては、具体的には3-オキシシクロヘキシル基、4-メチル-2-オキソオキサン-4-イル基、5-メチル-2-オキソオキソラン-5-イル基等

14

ン、トリメチレン、テトラメチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、1, 2-プロパンジイル、1, 3-ブタンジイル、1-オキソ-2-オキサプロパン-1, 3-ジイル、3-メチル-1-オキソ-2-オキサブタン-1, 4-ジイル等を例示でき、n=0以外の場合には、上記具体例から1個の水素原子を除いた(n+2)価の基等を例示できる。

【0023】R<sup>\*</sup>の酸不安定基としては、種々用いることができるが、具体的には下記一般式(L1)~(L4)で示される基、炭素数4~20、好ましくは4~15の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1~6のトリアルキルシリル基、炭素数4~20のオキソアルキル基等を挙げることができる。

【0024】

【化18】



が例示できる。xは0～6の整数である。

【0029】 $R^{109}$ は炭素数1～8のヘテロ原子を含んでもよい1価の炭化水素基又は炭素数6～20の置換されていてもよいアリール基を示し、ヘテロ原子を含んでもよい1価の炭化水素基としては、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、tert-アミル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、これらの水素原子の一部が水酸基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、オキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、シアノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、スルホ基等に置換されたもの等が例示でき、置換されていてもよいアリール基としては、具体的にはフェニル基、メチルフェニル基、ナフチル基、アンスリル基、フェナンスリル基、ビレニル基等が例示できる。yは0又は1、zは0、1、2、3のいずれかであり、 $2y+z=2$ 又は3を満足する数である。

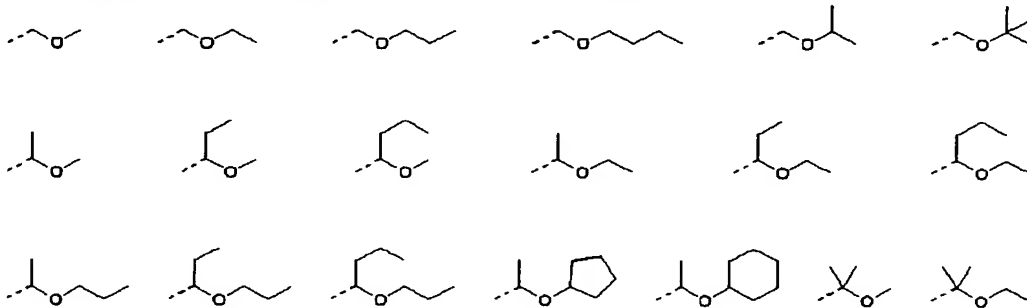
【0030】 $R^{106}$ は炭素数1～8のヘテロ原子を含んでもよい1価の炭化水素基又は炭素数6～20の置換されていてもよいアリール基を示し、具体的には $R^{105}$ と同様のもの等が例示できる。 $R^{107} \sim R^{116}$ はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～15のヘテロ原子を含んでもよい1価の炭化水素基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル \* 10

\* 基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、tert-アミル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロペンチルメチル基、シクロペンチルエチル基、シクロペンチルブチル基、シクロヘキシルメチル基、シクロヘキシルエチル基、シクロヘキシルブチル基等の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、これらの水素原子の一部が水酸基、アルコキシ基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、オキシ基、アミノ基、アルキルアミノ基、シアノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、スルホ基等に置換されたもの等が例示できる。 $R^{107} \sim R^{116}$ は互いに環を形成していてもよく（例えば、 $R^{107}$ と $R^{108}$ 、 $R^{107}$ と $R^{109}$ 、 $R^{108}$ と $R^{110}$ 、 $R^{109}$ と $R^{110}$ 、 $R^{111}$ と $R^{112}$ 、 $R^{113}$ と $R^{114}$ 等）、その場合には炭素数1～15のヘテロ原子を含んでもよい2価の炭化水素基を示し、具体的には上記1価の炭化水素基で例示したものから水素原子を1個除いたもの等が例示できる。また、 $R^{107} \sim R^{116}$ は隣接する炭素に結合するもの同士で何も介さずに結合し、二重結合を形成してもよい（例えば、 $R^{107}$ と $R^{109}$ 、 $R^{109}$ と $R^{115}$ 、 $R^{113}$ と $R^{115}$ 等）。 20

【0031】上記式(L1)で示される酸不安定基のうち直鎖状又は分岐状のものとしては、具体的には下記の基が例示できる。

【0032】

【化20】



【0033】上記式(L1)で示される酸不安定基のうち環状のものとしては、具体的にはテトラヒドロフラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロフラン-2-イル基、テトラヒドロピラン-2-イル基、2-メチルテトラヒドロピラン-2-イル基等が例示できる。 40

【0034】上記式(L2)の酸不安定基としては、具体的にはtert-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニルメチル基、tert-アミロキシカルボニル基、tert-アミロキシカルボニルメチル基、1,1-ジエチルプロピルオキシカルボニル基、1,1-ジエチルプロピルオキシカルボニルメチル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニル基、1-エチルシクロペンチルオキシカルボニルメチル基、1-エチル-2-シクロペンテニルオキシカルボニル基、1- 50

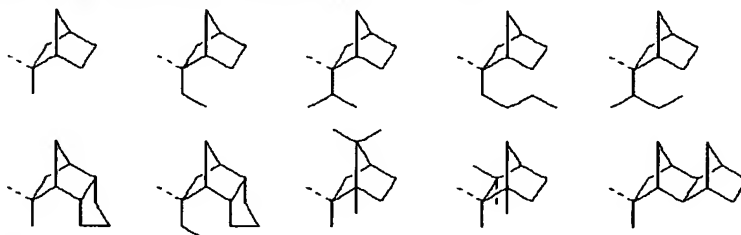
エチル-2-シクロペンテニルオキシカルボニルメチル基、1-エトキシエトキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロピランニルオキシカルボニルメチル基、2-テトラヒドロフランニルオキシカルボニルメチル基等が例示できる。

【0035】上記式(L3)の酸不安定基としては、具体的には1-メチルシクロペンチル、1-エチルシクロペンチル、1-n-プロピルシクロペンチル、1-イソプロピルシクロペンチル、1-n-ブチルシクロペンチル、1-sec-ブチルシクロペンチル、1-メチルシクロヘキシル、1-エチルシクロヘキシル、3-メチル-1-シクロペンテン-3-イル、3-エチル-1-シクロペンテン-3-イル、3-メチル-1-シクロヘキセン-3-イル、3-エチル-1-シクロヘキセン-3

ーイル等が例示できる。

\* 体的には下記の基が例示できる。

【0036】上記式(L4)の酸不安定基としては、具\* 【化21】



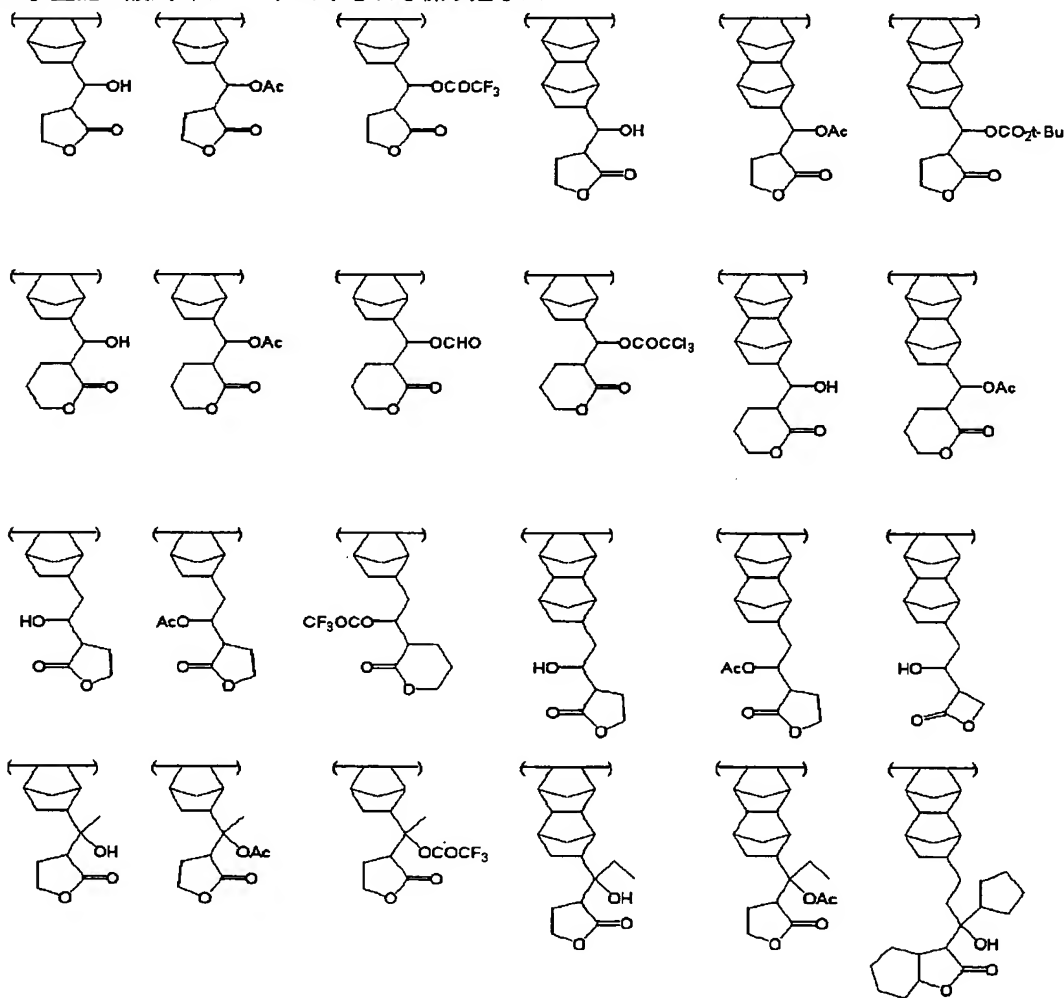
【0037】また、炭素数4～20の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1～6のトリアルキルシリル基、炭素数4～20のオキソアルキル基としては、具体的にはR<sup>10\*</sup>で挙げたものと同様のもの等が例示できる。

10※ 単位的具体例を以下に示すが、本発明はこれに限定されるものではない。なお、下記式において、Acはアセチル基、t-Buはtert-ブチル基を示す。

【0039】

【化22】

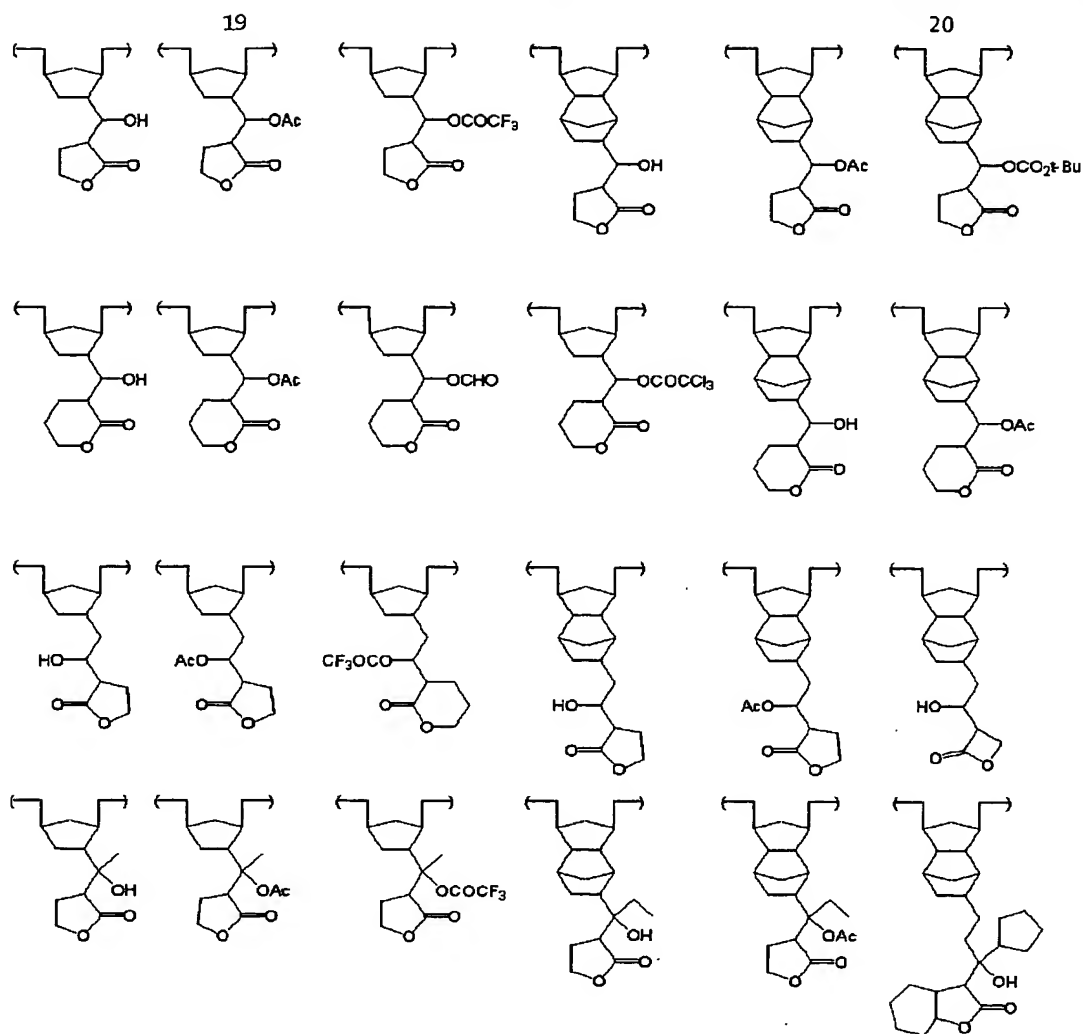
【0038】上記一般式(1-1)で示される繰り返し※



【0040】上記一般式(1-2)で示される繰り返し単位的具体例を以下に示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

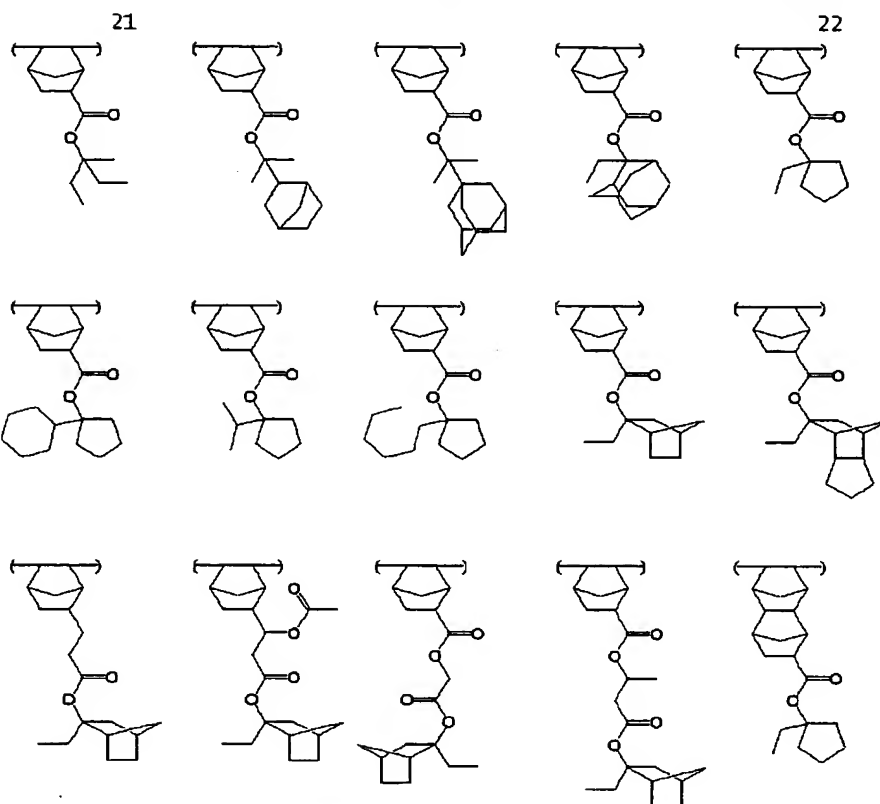
【0041】

【化23】



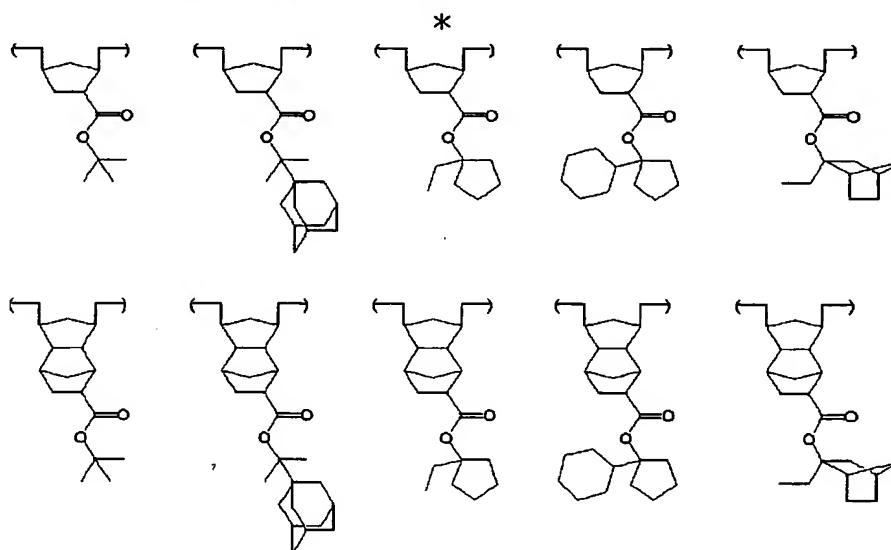
【0042】上記一般式(2-1)で示される繰り返し  
単位的具体例を以下に示すが、本発明はこれに限定され  
るものではない。

30 【0043】  
【化24】



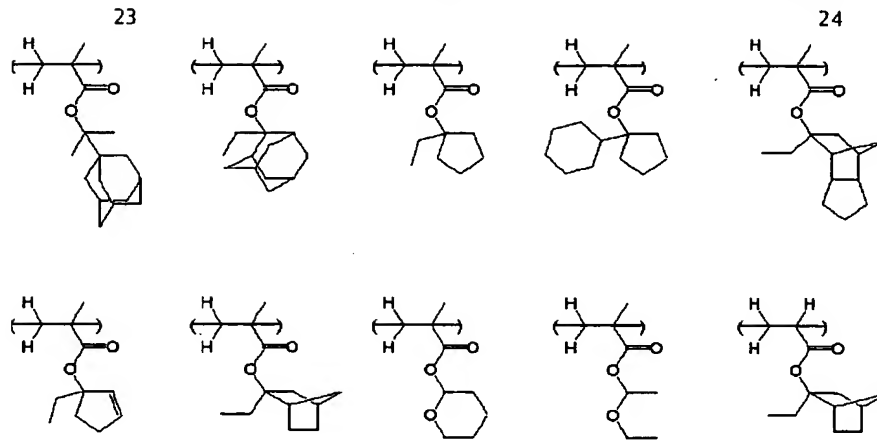
【0044】上記一般式(2-2)で示される繰り返し単位の具体例を以下に示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

\*【0045】  
【化25】



【0046】上記一般式(4)で示される繰り返し単位の具体例を以下に示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0047】  
【化26】

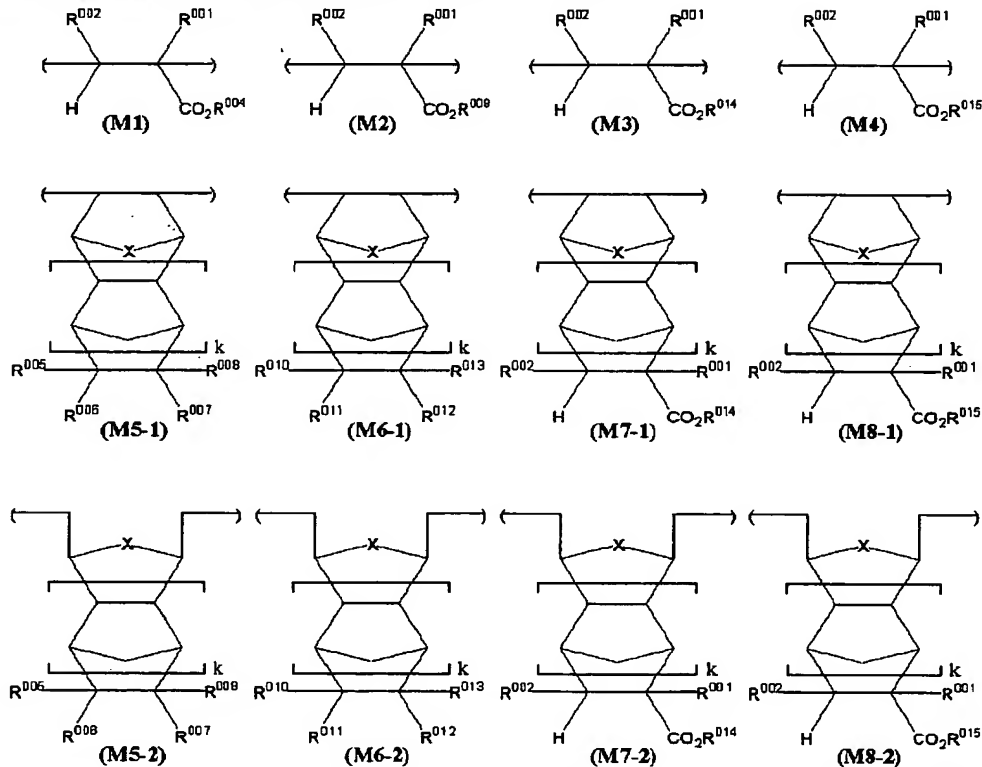


【0048】本発明の高分子化合物は、更に必要に応じ、下記一般式 (M1) ~ (M8-2) で示される繰り返し単位から選ばれる 1 種又は 2 種以上を含有するもの\*

\*であってもよい。

【0049】

【化 27】



(式中、 $R^{001}$ は水素原子、メチル基又は  $\text{CH}_2\text{CO}_2R^{003}$  を示す。 $R^{002}$ は水素原子、メチル基又は  $\text{CO}_2R^{003}$  を示す。 $R^{003}$ は炭素数 1 ~ 15 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 $R^{004}$ は水素原子又は炭素数 1 ~ 15 のカルボキシ基又は水酸基を含有する 1 価の炭化水素基を示す。 $R^{005} \sim R^{008}$ の少なくとも 1 個は炭素数 1 ~ 15 のカルボキシ基又は水酸基を含有する 1 価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に水素原子又は炭素数 1 ~ 15 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 $R^{009} \sim R^{008}$ は互いに環を形成していてもよく、その場合には  $R^{009} \sim R^{008}$ の少なくとも 1 個は炭素数 1 ~ 15 のカルボキシ基又は水酸基を含有する 2 価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に単結合又は炭

素数 1 ~ 15 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を示す。 $R^{009}$ は炭素数 3 ~ 15 の  $-\text{CO}_2-$  部分構造を含有する 1 価の炭化水素基を示す。 $R^{010} \sim R^{013}$ の少なくとも 1 個は炭素数 2 ~ 15 の  $-\text{CO}_2-$  部分構造を含有する 1 価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に水素原子又は炭素数 1 ~ 15 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 $R^{010} \sim R^{013}$ は互いに環を形成していてもよく、その場合には  $R^{010} \sim R^{013}$ の少なくとも 1 個は炭素数 1 ~ 15 の  $-\text{CO}_2-$  部分構造を含有する 2 価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に単結合又は炭素数 1 ~ 15 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を示す。 $R^{014}$ は炭素数 7 ~ 15 の多環式炭化水素基又は多環式炭化水素基を含有するアルキル基を示す

す。 $R^{011}$ は酸不安定基を示す。 $X$ は $CH_2$ 又は酸素原子を示す。 $k$ は0又は1である。)

【0050】ここで、 $R^{001}$ は水素原子、メチル基又は $CH_2CO_2R^{003}$ を示す。 $R^{002}$ は水素原子、メチル基又は $CO_2R^{003}$ を示す。 $R^{003}$ は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 $n$ -ブチル基、 $sec$ -ブチル基、 $tert$ -ブチル基、 $tert$ -アミル基、 $n$ -ペンチル基、 $n$ -ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、エチルシクロペンチル基、ブチルシクロペンチル基、エチルシクロヘキシル基、ブチルシクロヘキシル基、アダマンチル基、エチルアダマンチル基、ブチルアダマンチル基等を例示できる。 $R^{004}$ は水素原子又は炭素数1～15のカルボキシ基又は水酸基を含有する1価の炭化水素基を示し、具体的にはカルボキシエチル、カルボキシブチル、カルボキシシクロペンチル、カルボキシシクロヘキシル、カルボキシノルボルニル、カルボキシアダマンチル、ヒドロキシエチル、ヒドロキシブチル、ヒドロキシシクロペンチル、ヒドロキシシクロヘキシル、ヒドロキシノルボルニル、ヒドロキシアダマンチル等が例示できる。 $R^{005} \sim R^{008}$ の少なくとも1個は炭素数1～15のカルボキシ基又は水酸基を含有する1価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。炭素数1～15のカルボキシ基又は水酸基を含有する1価の炭化水素基としては、具体的にはカルボキシ、カルボキシメチル、カルボキシエチル、カルボキシブチル、ヒドロキシメチル、ヒドロキシエチル、ヒドロキシブチル、2-カルボキシエトキシカルボニル、4-カルボキシブトキシカルボニル、2-ヒドロキシエトキシカルボニル、4-ヒドロキシブトキシカルボニル、カルボキシシクロペンチルオキシカルボニル、カルボキシシクロヘキシルオキシカルボニル、カルボキシノルボルニルオキシカルボニル、カルボキシアダマンチルオキシカルボニル、ヒドロキシシクロペンチルオキシカルボニル、ヒドロキシシクロヘキシルオキシカルボニル、ヒドロキシノルボルニルオキシカルボニル、ヒドロキシアダマンチルオキシカルボニル等が例示できる。炭素数1～15の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基としては、具体的には $R^{003}$ で例示したものと同様のものが例示できる。 $R^{005} \sim R^{008}$ は互いに環を形成していてもよく、その場合には $R^{005} \sim R^{008}$ の少なくとも1個は炭素数1～15のカルボキシ基又は水酸基を含有する2価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に単結合又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を示す。炭素数1～15のカルボキシ基又は水酸基を含有する2価の炭化水素基としては、具体的には上記カルボキシ基又は水酸基を含有する1価の炭化水素基で例示したもののから水素原子を1個除いたもの等を例示できる。炭素数1～15の直鎖

状、分岐状、環状のアルキレン基としては、具体的には $R^{003}$ で例示したもののから水素原子を1個除いたもの等を例示できる。

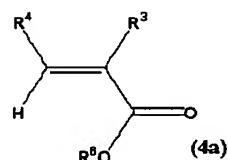
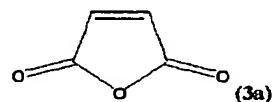
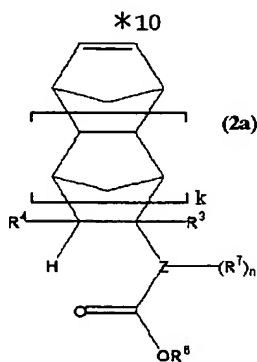
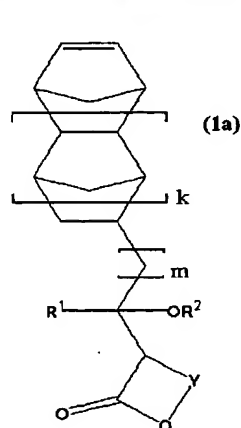
【0051】 $R^{009}$ は炭素数3～15の $-CO_2-$ 部分構造を含有する1価の炭化水素基を示し、具体的には2-オキソオキソラン-3-イル、4,4-ジメチル-2-オキソオキソラン-3-イル、4-メチル-2-オキソオキサラン-4-イル、2-オキソ-1,3-ジオキサラン-4-イルメチル、5-メチル-2-オキソオキソラン-5-イル等を例示できる。 $R^{010} \sim R^{013}$ の少なくとも1個は炭素数2～15の $-CO_2-$ 部分構造を含有する1価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。炭素数2～15の $-CO_2-$ 部分構造を含有する1価の炭化水素基としては、具体的には2-オキソオキソラン-3-イルオキシカルボニル、4,4-ジメチル-2-オキソオキソラン-3-イルオキシカルボニル、4-メチル-2-オキソオキサラン-4-イルオキシカルボニル、2-オキソ-1,3-ジオキサラン-4-イルメチルオキシカルボニル、5-メチル-2-オキソオキソラン-5-イルオキシカルボニル等を例示できる。炭素数1～15の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基としては、具体的には $R^{003}$ で例示したものと同様のものが例示できる。 $R^{010} \sim R^{013}$ は互いに環を形成していてもよく、その場合には $R^{010} \sim R^{013}$ の少なくとも1個は炭素数1～15の $-CO_2-$ 部分構造を含有する2価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に単結合又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状、環状のアルキレン基を示す。炭素数1～15の $-CO_2-$ 部分構造を含有する2価の炭化水素基としては、具体的には1-オキソ-2-オキサプロパン-1,3-ジイル、1,3-ジオキソ-2-オキサプロパン-1,3-ジイル、1-オキソ-2-オキサブタン-1,4-ジイル、1,3-ジオキソ-2-オキサブタン-1,4-ジイル等の他、上記 $-CO_2-$ 部分構造を含有する1価の炭化水素基で例示したもののから水素原子を1個除いたもの等を例示できる。炭素数1～15の直鎖状、分岐状、環状のアルキレン基としては、具体的には $R^{003}$ で例示したもののから水素原子を1個除いたもの等を例示できる。

【0052】 $R^{014}$ は炭素数7～15の多環式炭化水素基又は多環式炭化水素基を含有するアルキル基を示し、具体的にはノルボルニル、ビシクロ[3.3.1]ノニル、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デシル、アダマンチル、エチルアダマンチル、ブチルアダマンチル、ノルボルニルメチル、アダマンチルメチル等を例示できる。 $R^{015}$ は酸不安定基を示し、具体的には先の説明で挙げたものと同様のもの等を例示できる。 $X$ は $CH_2$ 又は酸素原子を示す。 $k$ は0又は1である。

【0053】上記一般式(M1)～(M8-2)で示される繰り返し単位は、レジスト材料とした際の現像液親

和性、基板密着性、エッチング耐性等の諸特性を付与するものであり、これらの繰り返し単位の含有量を適宜調整することにより、レジスト材料の性能を微調整することができる。

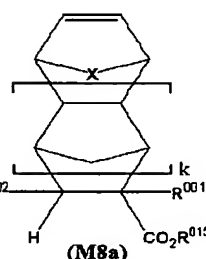
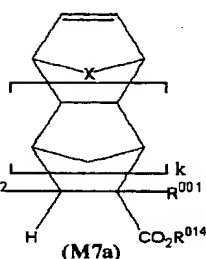
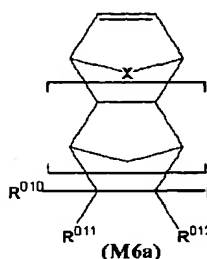
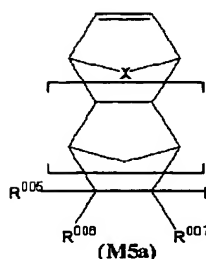
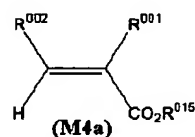
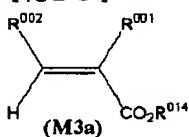
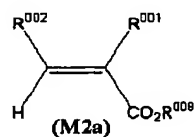
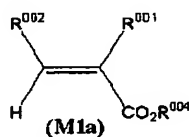
【0054】なお、本発明の高分子化合物の重量平均分子量は1,000～500,000、好ましくは3,000～100,000である。この範囲を外れると、エッチング耐性が極端に低下したり、露光前後の溶解速度差が確保できなくなって解像性が低下したりすることがある。



(式中、k、n、m、Y、Z、R<sup>1</sup>～R<sup>7</sup>は上記と同様である。)

※【0057】

【化29】



(式中、k、R<sup>001</sup>～R<sup>015</sup>、Xは上記と同様である。)

【0058】なお、上記式(1a)の化合物及びその製造方法については、特願2000-164553号に記載されている。即ち、式(1a)のラクトン化合物は、例えば下記の方法にて製造できるが、これに限定されるものではない。

【0059】まず、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下、溶媒中ラクトン化合物(i)に塩基を作用させ、金属エノラート(ii)を調製し、このエノラート溶液とカルボニル化合物(iii)を反応させ、ヒドロキシ

※【0055】本発明の高分子化合物の製造は、下記一般式(1a)で示される化合物を第1の単量体に、下記一般式(2a)～(4a)で示される化合物から選ばれる1～3種を第2～4の単量体に、更に必要に応じ、下記一般式(M1a)～(M8a)で示される化合物から選ばれる1種又は2種以上をそれ以降の単量体に用いた共重合反応により行うことができる。

【0056】

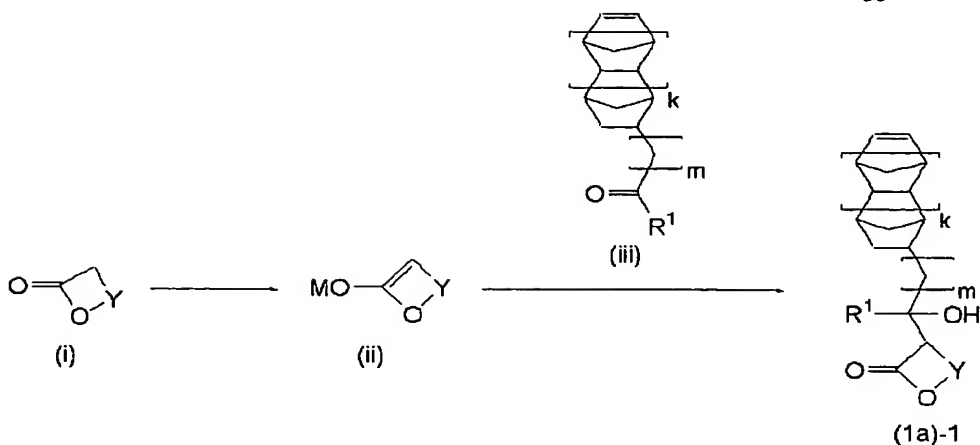
【化28】

ラクトン化合物(1a)-1を得る。

【0060】この場合、塩基の使用量は、ラクトン化合物(i)1モルに対して0.8～2.0モル、特に1.0～1.5モルとすることが好ましく、カルボニル化合物(iii)の使用量は、ラクトン化合物(i)1モルに対して0.8～2.0モル、特に0.9～1.5モルとすることが好ましい。

【0061】

【化30】



(式中、k、m、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、Yは上記と同様である。MはLi、Na、K、MgX'又はZnX'を示す。Xは水素原子又はハロゲン原子、X'はハロゲン原子を示す。)

【0062】用いられる塩基として、具体的にはXが水素原子の場合はナトリウムアミド、カリウムアミド、リチウムジイソプロピルアミド、カリウムジイソプロピルアミド、リチウムジシクロヘキシルアミド、カリウムジシクロヘキシルアミド、リチウム2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、リチウムビストリメチルシリルアミド、ナトリウムビストリメチルシリルアミド、カリウムビストリメチルシリルアミド、リチウムイソプロピルシクロヘキシルアミド、ブロモマグネシウムジイソプロピルアミド等の金属アミド類、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、リチウムメトキシド、リチウムエトキシド、リチウムtert-ブトキシド、カリウムtert-ブトキシド等のアルコキシド類、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム、水酸化テトラ-n-ブチルアンモニウム等の無機水酸化物類、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸リチウム、炭酸カリウムなどの無機炭酸塩類、水素化ナトリウム、水素化リチウム、水素化カリウム、水素化カルシウムなどの金属水素化物類、トリチルリチウム、トリチルナトリウム、トリチルカリウム、メチルリチウム、フェニルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、エチルマグネシウムブロマイド等のアルキル金属化合物類を、Xがハロゲン原子の場合は亜鉛、マグネシウム等の金属類を例示できるが、これに限定されるものではない。溶媒としてテトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジ-n-ブチルエーテル、1, 4-ジオキサン等のエーテル類、n-ヘキサン、n-ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン等

の炭化水素類、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、tert-ブチルアルコール等のアルコール類、液体アンモニア、メチルアミン等のアミン類、ジメチルスルホキシド、N, N-ジメチルホルムアミド等の非プロトン性極性溶媒類を反応条件により選択して単独又は混合して用いることができる。また、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン (TMEDA)、ヘキサメチルリン酸トリアミド (HMPA)、N, N'-ジメチルプロピレンウレア (DMPU)、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン (DMI) 等の配位子を持った化合物を補助的に用いることも可能である。反応温度、時間は使用する出発原料により種々異なるが、例えば原料として式(i)においてXが水素原子であるラクトン化合物及びリチウムビストリメチルシリルアミド等の強塩基を用いる場合は、生じる金属エノラートが熱的に不安定なため、これにカルボニル化合物(iii)を反応させる場合の反応温度を-80~-20℃の低温に保ち、反応時間を0.5~3時間程度とするのが好ましい。一方、式(i)においてXがハロゲン原子であるα-ハロラクトン化合物及び亜鉛等の金属を用いる場合は、通常反応温度を0~80℃に保ち反応時間を1~20時間程度とするのが好ましいが、これに制限されるものではない。求核付加物を含む反応混合物から通常の水系後処理(aqueous work-up)により目的物のヒドロキシ化合物(1a)-1を得る。必要があれば目的物(1a)-1は蒸留、クロマトグラフィー、再結晶などの常法に従って精製する。

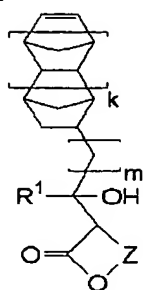
【0063】ここで得られたヒドロキシ化合物(1a)-1をエステル化することにより、対応するアシル化物又はアルコキシカルボニル化物(1a)-2を得る。

【0064】

【化31】



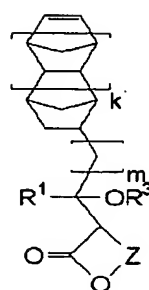
31



(1a)-1

エステル化

32



(1a)-2

【0065】エステル化剤として $R^1W$  ( $W$ は水酸基、ハロゲン原子、アシロキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、 $p$ -ニトロフェニルオキシ基等の脱離基を示す)をヒドロキシ化合物(1a)-1の1モルに対し1~5モル、好ましくは1~2モル用い、常法によって行うことができる。エステル化剤 $R^1W$ として、例えば、ギ酸等のカルボン酸類( $W=OH$ の場合)、塩化アセチル、臭化アセチル、塩化プロピオニル等の酸ハライド類( $W$ =ハロゲン原子の場合)、無水酢酸、無水トリフルオロ酢酸、ギ酸酢酸混合酸無水物、二炭酸ジ- $t$ -ブチル等の酸無水物類( $W$ =アシロキシ基又はアルコキシカルボニルオキシ基の場合)、酢酸 $p$ -ニトロフェニル、プロピオン酸 $p$ -ニトロフェニル等の活性化エステル類( $W=p$ -ニトロフェニルオキシ基などの脱離基の場合)を挙げることができる。反応は、無溶媒あるいは塩化メチレン、クロロホルム、トリクレン等の塩素系溶媒類、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジ- $n$ -ブチルエーテル、1,4-ジオキサン等のエーテル類、 $n$ -ヘキサン、 $n$ -ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン等の炭化水素類から選択した単独又は混合溶媒中で行う。エステル化剤がカルボン酸である場合( $W=OH$ の場合)を除き、ヒドロキシ化合物(1a)-1の1モルに対し1~30モル、好ましくは1~5モルの塩基を用いることが望ましい。この塩基の例としてトリエチルアミン、ピリジン、ジメチルアニリン、4-ジメチルアミノピリジン等を挙げることができる。これらの塩基は単独又は混合して用いることができる。エステル化剤と塩基は順次又は同時に加え、必要に応じ、冷却あるいは加熱する等して反応を進行させる。反応進行後、エステル化物を含む反応混合物から通常の水系後処理(aqueous work-up)により目的物のエステル化合物(1a)-2を得る。必要があれば目的物(1a)-2は蒸留、クロマトグラフィー、再結晶などの常法に従って精製する。

【0066】共重合反応においては、各単量体の存在割合を適宜調節することにより、レジスト材料とした時に好ましい性能を発揮できるような高分子化合物とすることができる。

【0067】この場合、本発明の高分子化合物は、  
(i) 上記式(1a)の単量体

(ii) 上記式(2a)~(4a)の単量体

(iii) 上記式(M1a)~(M8a)の単量体に加え、更に、

(iv) 上記(i)~(iii)以外の炭素-炭素二重結合を含有する単量体、例えば、メタクリル酸メチル、クロトン酸メチル、マレイン酸ジメチル、イタコン酸ジメチル等の置換アクリル酸エステル類、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸、ノルボルネン、ノルボルネン-5-カルボン酸メチル等の置換ノルボルネン類、無水イタコン酸等の不飽和酸無水物、その他の単量体を共重合しても差支えない。

【0068】本発明の高分子化合物において、各単量体に基づく各繰返し単位の好ましい含有割合は、例えば以下に示す範囲とすることができるが、これに限定されるものではない。なお、ここでの%はいずれもモル%である。

【0069】(I) 高分子化合物が、上記一般式(1-1)で示される繰返し単位と(2-1)で示される繰返し単位を含有するものである場合には、

①式(1a)の単量体に基づく式(1-1)で示される繰返し単位を1~90%、好ましくは5~80%、より好ましくは10~70%、

②式(2a)の単量体に基づく式(2-1)で示される繰返し単位を1~90%、好ましくは5~80%、より好ましくは10~70%、

③式(M5a)~(M8a)の単量体に基づく式(M5-1)~(M8-1)で示される繰返し単位を0~50%、好ましくは0~40%、より好ましくは0~30%、

④その他の単量体に基づく繰返し単位を0~50%、好ましくは0~40%、より好ましくは0~30%をそれぞれ含有することができる。

【0070】(II) 高分子化合物が、上記一般式(1-1)で示される繰返し単位と(2-1)で示される繰返し単位と(3)で示される繰返し単位を含有するものである場合には、

①式(1a)の単量体に基づく式(1-1)で示される繰返し単位を1~49%、好ましくは3~45%、より好ましくは5~40%、

②式(2a)の単量体に基づく式(2-1)で示される

繰り返し単位を1～49%、好ましくは3～45%、より好ましくは5～40%、

③式(3a)の単量体に基づく式(3)で示される繰り返し単位を50モル%、

④式(M5a)～(M8a)の単量体に基づく式(M5-1)～(M8-1)で示される繰り返し単位を0～25%、好ましくは0～20%、より好ましくは0～15%、

⑤その他の単量体に基づく繰り返し単位を0～25%、好ましくは0～20%、より好ましくは0～15%をそれぞれ含有することができる。

【0071】(III)高分子化合物が、上記一般式(1-1)で示される繰り返し単位と(2-1)で示される繰り返し単位及び/又は(4)で示される繰り返し単位と(3)で示される繰り返し単位を含有するものである場合には、

①式(1a)の単量体に基づく式(1-1)で示される繰り返し単位を1～49%、好ましくは3～45%、より好ましくは5～40%、

②式(2a)の単量体に基づく式(2-1)で示される繰り返し単位を0～40%、好ましくは0～35%、より好ましくは0～30%、

③式(4a)の単量体に基づく式(4)で示される繰り返し単位を1～80%、好ましくは1～70%、より好ましくは1～50%、

④式(3a)の単量体に基づく式(3)で示される繰り返し単位を1～49%、好ましくは5～45%、より好ましくは10～40%、

⑤式(M1a)～(M8a)の単量体に基づく式(M1)～(M8-1)で示される繰り返し単位を0～25%、好ましくは0～20%、より好ましくは0～15%、

⑥その他の単量体に基づく繰り返し単位を0～25%、好ましくは0～20%、より好ましくは0～15%をそれぞれ含有することができる。

【0072】(IV)高分子化合物が、上記一般式(1-2)で示される繰り返し単位と(2-2)で示される繰り返し単位を含有するものである場合には、

①式(1a)の単量体に基づく式(1-2)で示される繰り返し単位を1～90%、好ましくは5～80%、より好ましくは10～70%、

②式(2a)の単量体に基づく式(2-2)で示される繰り返し単位を1～90%、好ましくは5～80%、より好ましくは10～70%、

③式(M5a)～(M8a)の単量体に基づく式(M5-2)～(M8-2)で示される繰り返し単位を0～50%、好ましくは0～40%、より好ましくは0～30%、

④その他の単量体に基づく繰り返し単位を0～50%、好ましくは0～40%、より好ましくは0～30%をそ

れぞれ含有することができる。

【0073】本発明の高分子化合物を製造する共重合反応は種々例示することができるが、好ましくはラジカル重合、アニオン重合又は配位重合である。

【0074】ラジカル重合反応の反応条件は、(ア)溶剤としてベンゼン等の炭化水素類、テトラヒドロフラン等のエーテル類、エタノール等のアルコール類、又はメチルイソブチルケトン等のケトン類を用い、(イ)重合開始剤として2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物、又は過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル等の過酸化物を用い、(ウ)反応温度を0℃から100℃程度に保ち、(エ)反応時間を0.5時間から48時間程度とするのが好ましいが、この範囲を外れる場合を排除するものではない。

【0075】アニオン重合反応の反応条件は、(ア)溶剤としてベンゼン等の炭化水素類、テトラヒドロフラン等のエーテル類、又は液体アンモニアを用い、(イ)重合開始剤としてナトリウム、カリウム等の金属、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム等のアルキル金属、ケチル、又はグリニャール反応剤を用い、(ウ)反応温度を-78℃から0℃程度に保ち、(エ)反応時間を0.5時間から48時間程度とし、(オ)停止剤としてメタノール等のプロトン供与性化合物、ヨウ化メチル等のハロゲン化合物、その他求電子性物質を用いるのが好ましいが、この範囲を外れる場合を排除するものではない。

【0076】配位重合の反応条件は、(ア)溶剤としてn-ヘプタン、トルエン等の炭化水素類を用い、(イ)触媒としてチタン等の遷移金属とアルキルアルミニウムからなるチーグラ-ナッタ触媒、クロム及びニッケル化合物を金属酸化物に担持したフィリップス触媒、タングステン及びレニウム混合触媒に代表されるオレフィン-メタセシス混合触媒等を用い、(ウ)反応温度を0℃から100℃程度に保ち、(エ)反応時間を0.5時間から48時間程度とするのが好ましいが、この範囲を外れる場合を排除するものではない。

【0077】本発明の高分子化合物は、レジスト材料のベースポリマーとして有効であり、本発明は、この高分子化合物を含むことを特徴とするレジスト材料を提供する。

【0078】本発明のレジスト材料には、高エネルギー線もしくは電子線に感応して酸を発生する化合物(以下、酸発生剤)、有機溶剤、必要に応じてその他の成分を含有することができる。

【0079】本発明で使用される酸発生剤としては、  
i. 下記一般式(P1a-1)、(P1a-2)又は(P1b)のオニウム塩、

ii. 下記一般式(P2)のジアゾメタン誘導体、

iii. 下記一般式(P3)のグリオキシム誘導体、

iv. 下記一般式(P4)のビススルホン誘導体、

v. 下記一般式(P5)のN-ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル、

vi.  $\beta$ -ケトスルホン酸誘導体、

vii. ジスルホン誘導体、

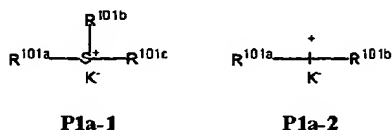
viii. ニトロベンジルスルホネート誘導体、

ix. スルホン酸エステル誘導体

等が挙げられる。

【0080】

【化32】



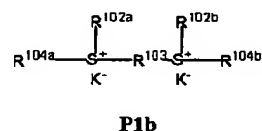
(式中、 $R^{101a}$ 、 $R^{101b}$ 、 $R^{101c}$ はそれぞれ炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、アルケニル基、オキソアルキル基又はオキソアルケニル基、炭素数6~20のアリール基、又は炭素数7~12のアラルキル基又はアリールオキソアルキル基を示し、これらの基の水素原子の一部又は全部がアルコキシ基等によって置換されていてもよい。また、 $R^{101b}$ と $R^{101c}$ とは環を形成してもよく、環を形成する場合には、 $R^{101b}$ 、 $R^{101c}$ はそれぞれ炭素数1~6のアルキレン基を示す。K<sup>+</sup>は非求核性対向イオンを表す。)

【0081】上記 $R^{101a}$ 、 $R^{101b}$ 、 $R^{101c}$ は互いに同一であっても異なってもよく、具体的にはアルキル基として、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロプロピルメチル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。アルケニル基としては、ビニル基、アリル基、プロペニル基、ブテニル基、ヘキセニル基、シクロヘキセニル基等が挙げられる。オキソアルキル基としては、2-オキソシクロペンチル基、2-オキソシクロヘキシル基等が挙げられ、2-オキソプロピル基、2-シクロペンチル-2-オキソエチル基、2-シクロヘキシル-2-オキソエチル基、2-(4-メチルシクロヘキシル)-2-オキソエチル基等を挙げることができる。アリール基としては、フェニル基、ナフチル基等や、p-メトキシフェニル基、m-メトキシフェニル基、o-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、p-tert-ブトキシフェニル基、m-tert-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-tert-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基、メチルナフチル基、エチルナフチル基等のアルキルナフチル基、メ

トキシナフチル基、エトキシナフチル基等のアルコキシナフチル基、ジメチルナフチル基、ジエチルナフチル基等のジアルキルナフチル基、ジメトキシナフチル基、ジエトキシナフチル基等のジアルコキシナフチル基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェニルエチル基、フェネチル基等が挙げられる。アリールオキソアルキル基としては、2-フェニル-2-オキソエチル基、2-(1-ナフチル)-2-オキソエチル基、2-(2-ナフチル)-2-オキソエチル基等の2-アリール-2-オキソエチル基等が挙げられる。K<sup>+</sup>の非求核性対向イオンとしては塩化物イオン、臭化物イオン等のハライドイオン、トリフレート、1, 1, 1-トリフルオロエタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート等のフルオロアルキルスルホネート、トシレート、ベンゼンスルホネート、4-フルオロベンゼンスルホネート、1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロベンゼンスルホネート等のアリールスルホネート、メシレート、ブタンスルホネート等のアルキルスルホネートが挙げられる。

20 【0082】

【化33】



(式中、 $R^{102a}$ 、 $R^{102b}$ はそれぞれ炭素数1~8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 $R^{103}$ は炭素数1~10の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を示す。 $R^{104a}$ 、 $R^{104b}$ はそれぞれ炭素数3~7の2-オキソアルキル基を示す。K<sup>+</sup>は非求核性対向イオンを表す。)

30

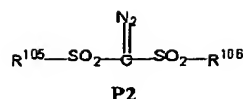
40

【0083】上記 $R^{102a}$ 、 $R^{102b}$ として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロプロピルメチル基、4-メチルシクロヘキシル基、シクロヘキシルメチル基等が挙げられる。 $R^{103}$ としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基、ヘプチレン基、オクチレン基、ノニレン基、1, 4-シクロヘキシレン基、1, 2-シクロヘキシレン基、1, 3-シクロペンチレン基、1, 4-シクロオクチレン基、1, 4-シクロヘキサジメチレン基等が挙げられる。 $R^{104a}$ 、 $R^{104b}$ としては、2-オキソプロピル基、2-オキソシクロペンチル基、2-オキソシクロヘキシル基、2-オキソシクロヘプチル基等が挙げられる。K<sup>+</sup>は式(P1a-1)及び(P1a-2)で説明したものと同様のものを挙げることができる。

50

【0084】

【化34】

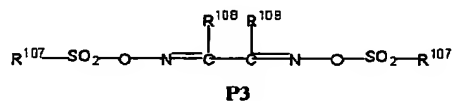


(式中、 $\text{R}^{105}$ 、 $\text{R}^{106}$ は炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6~20のアリール基又はハロゲン化アリール基、又は炭素数7~12のアラルキル基を示す。)

【0085】 $\text{R}^{105}$ 、 $\text{R}^{106}$ のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、アミル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、ノルボルニル基、アダマンチル基等が挙げられる。ハロゲン化アルキル基としてはトリフルオロメチル基、1, 1, 1-トリフルオロエチル基、1, 1, 1-トリクロロエチル基、ノナフルオロブチル基等が挙げられる。アリール基としてはフェニル基、*p*-メトキシフェニル基、*m*-メトキシフェニル基、*o*-メトキシフェニル基、エトキシフェニル基、*p*-*tert*-ブトキシフェニル基、*m*-*tert*-ブトキシフェニル基等のアルコキシフェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、エチルフェニル基、4-*tert*-ブチルフェニル基、4-ブチルフェニル基、ジメチルフェニル基等のアルキルフェニル基が挙げられる。ハロゲン化アリール基としてはフルオロフェニル基、クロロフェニル基、1, 2, 3, 4, 5-ペンタフルオロフェニル基等が挙げられる。アラルキル基としてはベンジル基、フェネチル基等が挙げられる。

【0086】

【化35】



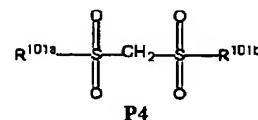
(式中、 $\text{R}^{107}$ 、 $\text{R}^{108}$ 、 $\text{R}^{109}$ は炭素数1~12の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基又はハロゲン化アルキル基、炭素数6~20のアリール基又はハロゲン化アリール基、又は炭素数7~12のアラルキル基を示す。 $\text{R}^{108}$ 、 $\text{R}^{109}$ は互いに結合して環状構造を形成してもよく、環状構造を形成する場合、 $\text{R}^{108}$ 、 $\text{R}^{109}$ はそれぞれ炭素数1~6の直鎖状、分岐状のアルキレン基を示す。)

【0087】 $\text{R}^{107}$ 、 $\text{R}^{108}$ 、 $\text{R}^{109}$ のアルキル基、ハロゲン化アルキル基、アリール基、ハロゲン化アリール基、アラルキル基としては、 $\text{R}^{105}$ 、 $\text{R}^{106}$ で説明したものと同様の基が挙げられる。なお、 $\text{R}^{108}$ 、 $\text{R}^{109}$ のアルキレン基としてはメチレン基、エチレン基、プロピレン

基、ブチレン基、ヘキシレン基等が挙げられる。

【0088】

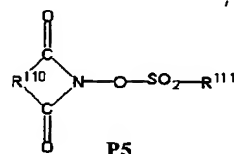
【化36】



(式中、 $\text{R}^{101a}$ 、 $\text{R}^{101b}$ は上記と同じである。)

【0089】

【化37】



(式中、 $\text{R}^{110}$ は炭素数6~10のアリーレン基、炭素数1~6のアルキレン基又は炭素数2~6のアルケニレン基を示し、これらの基の水素原子の一部又は全部は更に炭素数1~4の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルコキシ基、ニトロ基、アセチル基、又はフェニル基で置換されていてもよい。 $\text{R}^{111}$ は炭素数1~8の直鎖状、分岐状又は置換のアルキル基、アルケニル基又はアルコキシアルキル基、フェニル基、又はナフチル基を示し、これらの基の水素原子の一部又は全部は更に炭素数1~4のアルキル基又はアルコキシ基；炭素数1~4のアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基又はアセチル基で置換されていてもよいフェニル基；炭素数3~5のヘテロ芳香族基；又は塩素原子、フッ素原子で置換されていてもよい。)

【0090】ここで、 $\text{R}^{110}$ のアリーレン基としては、1, 2-フェニレン基、1, 8-ナフチレン基等が、アルキレン基としては、メチレン基、1, 2-エチレン基、1, 3-プロピレン基、1, 4-ブチレン基、1-フェニル-1, 2-エチレン基、ノルボルナン-2, 3-ジイル基等が、アルケニレン基としては、1, 2-ビニレン基、1-フェニル-1, 2-ビニレン基、5-ノルボルナン-2, 3-ジイル基等が挙げられる。 $\text{R}^{111}$ のアルキル基としては、 $\text{R}^{101a}$ ~ $\text{R}^{101c}$ と同様のものが、アルケニル基としては、ビニル基、1-プロペニル基、アリル基、1-ブテニル基、3-ブテニル基、イソブテニル基、1-ペンテニル基、3-ペンテニル基、4-ペンテニル基、ジメチルアリル基、1-ヘキセニル基、3-ヘキセニル基、5-ヘキセニル基、1-ヘプテニル基、3-ヘプテニル基、6-ヘプテニル基、7-オクテニル基等が、アルコキシアルキル基としては、メトキシメチル基、エトキシメチル基、プロボキシメチル基、ブトキシメチル基、ペンチロキシメチル基、ヘキシロキシメチル基、ヘプチロキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、プロボキシエチル基、ブトキシエチル基、ペンチロキシエチル基、ヘキシロキシエチ

ル基、メトキシプロピル基、エトキシプロピル基、プロポキシプロピル基、ブトキシプロピル基、メトキシブチル基、エトキシブチル基、プロポキシブチル基、メトキシペンチル基、エトキシペンチル基、メトキシヘキシル基、メトキシヘプチル基等が挙げられる。

【0091】なお、更に置換されていてもよい炭素数1～4のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基等が、炭素数1～4のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*tert*-ブトキシ基等が、炭素数1～4のアルキル基、アルコキシ基、ニトロ基又はアセチル基で置換されていてもよいフェニル基としては、フェニル基、トリル基、*p*-*tert*-ブトキシフェニル基、*p*-アセチルフェニル基、*p*-ニトロフェニル基等が、炭素数3～5のヘテロ芳香族基としては、ビリジル基、フリル基等が挙げられる。

【0092】具体的には、例えばトリフルオロメタンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、*p*-トルエンスルホン酸ジフェニルヨードニウム、*p*-トルエンスルホン酸(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)フェニルヨードニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ビス(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)スルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)ジフェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸ビス(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)フェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸トリス(*p*-*tert*-ブトキシフェニル)スルホニウム、ノナフルオロブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、ブタンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリメチルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸トリメチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸ジメチルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、*p*-トルエンスルホン酸ジシクロヘキシルフェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリナフチルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル(2-オ

キソシクロヘキシル)スルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸(2-ノルボルニル)メチル(2-オキソシクロヘキシル)スルホニウム、エチレンビス[メチル(2-オキソシクロペンチル)スルホニウムトリフルオロメタンスルホナート]、1, 2'-ナフチルカルボニルメチルテトラヒドロチオフェニウムトリフレート等のオニウム塩、ビス(ベンゼンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*p*-トルエンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(キシレンスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロペンチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*n*-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*sec*-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*n*-プロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソプロピルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*tert*-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*n*-アミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(イソアミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*sec*-アミルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(*tert*-アミルスルホニル)ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(*tert*-ブチルスルホニル)ジアゾメタン、1-シクロヘキシルスルホニル-1-(*tert*-アミルスルホニル)ジアゾメタン、1-*tert*-アミルスルホニル-1-(*tert*-ブチルスルホニル)ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス-O-(*p*-トルエンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(*p*-トルエンスルホニル)- $\alpha$ -ジフェニルグリオキシム、ビス-O-(*p*-トルエンスルホニル)- $\alpha$ -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-O-(*p*-トルエンスルホニル)-2, 3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(*p*-トルエンスルホニル)-2-メチル-3, 4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(*n*-ブタンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(*n*-ブタンスルホニル)- $\alpha$ -ジフェニルグリオキシム、ビス-O-(*n*-ブタンスルホニル)- $\alpha$ -ジシクロヘキシルグリオキシム、ビス-O-(*n*-ブタンスルホニル)-2, 3-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(*n*-ブタンスルホニル)-2-メチル-3, 4-ペンタンジオングリオキシム、ビス-O-(メタンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(トリフルオロメタンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(1, 1, 1-トリフルオロエタンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(*tert*-ブタンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(パーフルオロオクタンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(シクロヘキサンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(ベンゼンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-O-(*p*-フルオロベンゼンスルホニル)- $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス

-O- (p-tert-ブチルベンゼンスルホニル) -  
 $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-O- (キシレンスル  
 ホニル) - $\alpha$ -ジメチルグリオキシム、ビス-O- (カン  
 ファースルホニル) - $\alpha$ -ジメチルグリオキシム等の  
 グリオキシム誘導体、ビスナフチルスルホニルメタン、  
 ビストリフルオロメチルスルホニルメタン、ビスメチル  
 スルホニルメタン、ビスエチルスルホニルメタン、ビス  
 プロピルスルホニルメタン、ビスイソプロピルスルホニ  
 ルメタン、ビス-p-トルエンスルホニルメタン、ビス  
 ベンゼンスルホニルメタン等のビススルホン誘導体、2  
 -シクロヘキシルカルボニル-2- (p-トルエンスル  
 ホニル) プロパン、2-イソプロピルカルボニル-2-  
 (p-トルエンスルホニル) プロパン等の $\beta$ -ケトスル  
 ホン誘導体、ジフェニルジスルホン、ジシクロヘキシル  
 ジスルホン等のジスルホン誘導体、p-トルエンスルホ  
 ン酸2, 6-ジニトロベンジル、p-トルエンスルホン  
 酸2, 4-ジニトロベンジル等のニトロベンジルスルホ  
 ネート誘導体、1, 2, 3-トリス (メタンスルホニル  
 オキシ) ベンゼン、1, 2, 3-トリス (トリフルオロ  
 メタンスルホニルオキシ) ベンゼン、1, 2, 3-トリ  
 ス (p-トルエンスルホニルオキシ) ベンゼン等のスル  
 ホン酸エステル誘導体、N-ヒドロキシスクシンイミド  
 メタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイ  
 ミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、N-ヒド  
 ロキシスクシンイミドエタンスルホン酸エステル、N-  
 ヒドロキシスクシンイミド1-プロパンスルホン酸エス  
 テル、N-ヒドロキシスクシンイミド2-プロパンスル  
 ホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-ベン  
 タンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイ  
 ミド1-オクタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ  
 スクシンイミドp-トルエンスルホン酸エステル、N-  
 ヒドロキシスクシンイミドp-メトキシベンゼンスルホ  
 ン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド2-クロ  
 ロエタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシン  
 イミドベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシス  
 クシンイミド-2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルホ  
 ン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-ナフ  
 タレンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイ  
 ミド2-ナフタレンスルホン酸エステル、N-ヒドロキ  
 シ-2-フェニルスクシンイミドメタンスルホン酸エス  
 テル、N-ヒドロキシマレイミドメタンスルホン酸エス  
 テル、N-ヒドロキシマレイミドエタンスルホン酸エス  
 テル、N-ヒドロキシ-2-フェニルマレイミドメタン  
 スルホン酸エステル、N-ヒドロキシグルタルイミドメ  
 タンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシグルタルイミ  
 ドベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシフタル  
 イミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシフタル  
 イミドベンゼンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシ  
 フタルイミドトリフルオロメタンスルホン酸エステル、  
 N-ヒドロキシフタルイミドp-トルエンスルホン酸エ

ステル、N-ヒドロキシナフタルイミドメタンスルホン  
 酸エステル、N-ヒドロキシナフタルイミドベンゼンス  
 ルホン酸エステル、N-ヒドロキシ-5-ノルボルネン  
 -2, 3-ジカルボキシイミドメタンスルホン酸エステ  
 ル、N-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカ  
 ルボキシイミドトリフルオロメタンスルホン酸エス  
 テル、N-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2, 3-ジカ  
 ルボキシイミドp-トルエンスルホン酸エステル等のN  
 -ヒドロキシイミド化合物のスルホン酸エステル誘導体  
 10 等が挙げられるが、トリフルオロメタンスルホン酸トリ  
 フェニルスルホニウム、トリフルオロメタンスルホン酸  
 (p-tert-ブトキシフェニル) ジフェニルスルホ  
 ニウム、トリフルオロメタンスルホン酸トリス (p-  
 tert-ブトキシフェニル) スルホニウム、p-トルエ  
 ンスルホン酸トリフェニルスルホニウム、p-トルエ  
 ンスルホン酸 (p-tert-ブトキシフェニル) ジフェ  
 ニルスルホニウム、p-トルエンスルホン酸トリス (p  
 -tert-ブトキシフェニル) スルホニウム、トリフ  
 ルオロメタンスルホン酸トリナフチルスルホニウム、トリ  
 20 フルオロメタンスルホン酸シクロヘキシルメチル (2  
 -オキソシクロヘキシル) スルホニウム、トリフルオロ  
 メタンスルホン酸 (2-ノルボニル) メチル (2-オキ  
 ソシクロヘキシル) スルホニウム、1, 2'-ナフチル  
 カルボニルメチルテトラヒドロチオフェニウムトリフ  
 レート等のオニウム塩、ビス (ベンゼンスルホニル) ジア  
 ゾメタン、ビス (p-トルエンスルホニル) ジアゾメタ  
 ン、ビス (シクロヘキシルスルホニル) ジアゾメタン、  
 ビス (n-ブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (イ  
 ソブチルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (sec-ブ  
 30 チルスルホニル) ジアゾメタン、ビス (n-プロピルス  
 ルホニル) ジアゾメタン、ビス (イソプロピルスルホ  
 ニル) ジアゾメタン、ビス (tert-ブチルスルホ  
 ニル) ジアゾメタン等のジアゾメタン誘導体、ビス-O-  
 (p-トルエンスルホニル) - $\alpha$ -ジメチルグリオキシ  
 ム、ビス-O- (n-ブタンスルホニル) - $\alpha$ -ジメチ  
 ルグリオキシム等のグリオキシム誘導体、ビスナフチル  
 スルホニルメタン等のビススルホン誘導体、N-ヒドロ  
 キシスクシンイミドメタンスルホン酸エステル、N-ヒ  
 ドロキシスクシンイミドトリフルオロメタンスルホン酸  
 40 エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド1-プロパ  
 ンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシンイミド2  
 -プロパンスルホン酸エステル、N-ヒドロキシスクシ  
 ンイミド1-ベンタンスルホン酸エステル、N-ヒドロ  
 キシスクシンイミドp-トルエンスルホン酸エステル、  
 N-ヒドロキシナフタルイミドメタンスルホン酸エス  
 テル、N-ヒドロキシナフタルイミドベンゼンスルホン  
 酸エステル等のN-ヒドロキシイミド化合物のスルホン  
 酸エステル誘導体が好ましく用いられる。なお、上記酸  
 50 発生剤は1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いる  
 ことができる。オニウム塩は矩形性向上効果に優れ、ジ

アゾメタン誘導体及びグリオキシム誘導体は定在波低減効果に優れるため、両者を組み合わせることによりプロファイルの微調整を行うことが可能である。

【0093】酸発生剤の添加量は、ベース樹脂100部（重量部、以下同様）に対して好ましくは0.1～15部、より好ましくは0.5～8部である。0.1部より少ないと感度が悪い場合があり、15部より多いと透明性が低くなり解像性が低下する場合がある。

【0094】本発明で使用される有機溶剤としては、ベース樹脂、酸発生剤、その他の添加剤等が溶解可能な有機溶剤であればいずれでもよい。このような有機溶剤としては、例えばシクロヘキサノン、メチル-2-n-アミルケトン等のケトン類、3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、1-エトキシ-2-プロパノール等のアルコール類、プロピレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチル、ビルビン酸エチル、酢酸ブチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸tert-ブチル、プロピオン\*

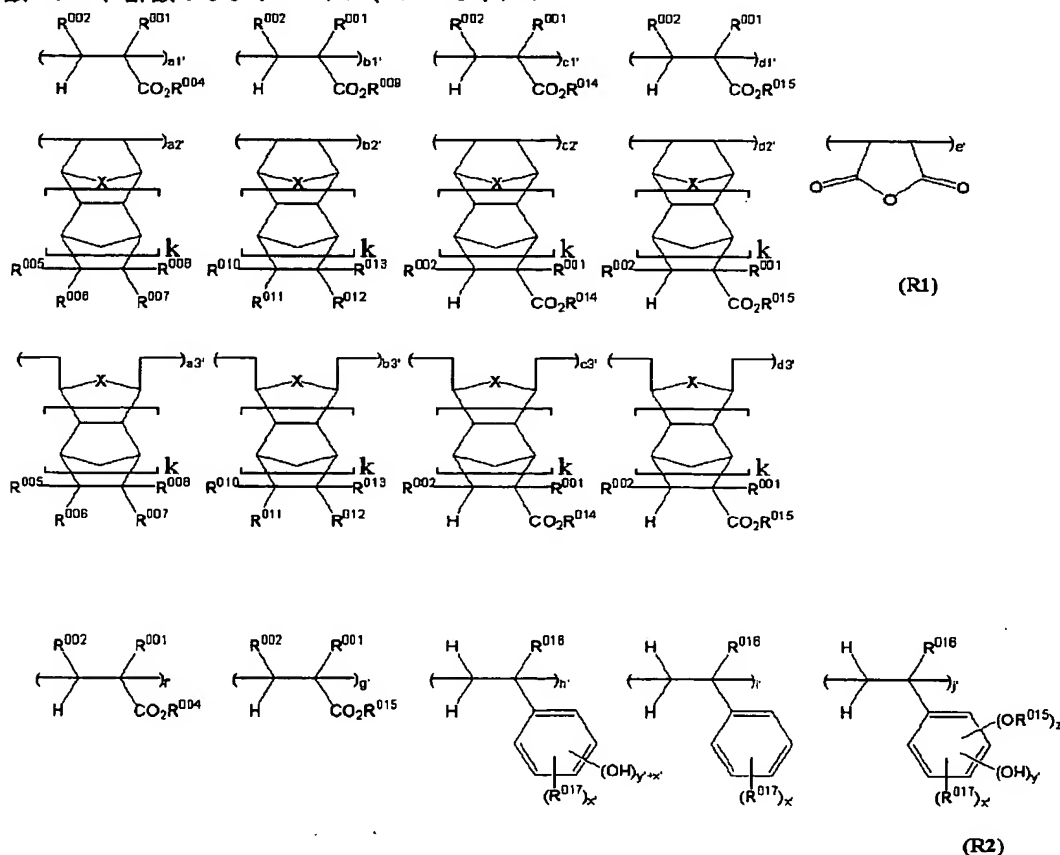
\*酸tert-ブチル、プロピレングリコールモノtert-ブチルエーテルアセテート等のエステル類が挙げられ、これらの1種を単独で又は2種以上を混合して使用することができるが、これらに限定されるものではない。本発明では、これらの有機溶剤の中でもレジスト成分中の酸発生剤の溶解性が最も優れているジエチレングリコールジメチルエーテルや1-エトキシ-2-プロパノールの他、安全溶剤であるプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート及びその混合溶剤が好ましく使用される。

【0095】有機溶剤の使用量は、ベース樹脂100部に対して200～1,000部、特に400～800部が好適である。

【0096】本発明のレジスト材料には、上記一般式（1-1）又は（1-2）で示される繰り返し単位を含有する高分子化合物とは別の高分子化合物を添加することができる。

【0097】該高分子化合物の具体的な例としては下記式（R1）及び／又は下記式（R2）で示される重量平均分子量1,000～500,000、好ましくは5,000～100,000のものを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0098】  
【化38】





(式中、 $R^{001}$ は水素原子、メチル基又は $CH_2CO_2R^{003}$ を示す。 $R^{002}$ は水素原子、メチル基又は $CO_2R^{003}$ を示す。 $R^{003}$ は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 $R^{004}$ は水素原子又は炭素数1～15のカルボキシ基又は水酸基を含有する1価の炭化水素基を示す。 $R^{005} \sim R^{008}$ の少なくとも1個は炭素数1～15のカルボキシ基又は水酸基を含有する1価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 $R^{005} \sim R^{008}$ は互いに環を形成していてもよく、その場合には $R^{005} \sim R^{008}$ の少なくとも1個は炭素数1～15のカルボキシ基又は水酸基を含有する2価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に単結合又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を示す。 $R^{009}$ は炭素数3～15の $-CO_2-$ 部分構造を含有する1価の炭化水素基を示す。 $R^{010} \sim R^{013}$ の少なくとも1個は炭素数2～15の $-CO_2-$ 部分構造を含有する1価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 $R^{010} \sim R^{013}$ は互いに環を形成していてもよく、その場合には $R^{010} \sim R^{013}$ の少なくとも1個は炭素数1～15の $-CO_2-$ 部分構造を含有する2価の炭化水素基を示し、残りはそれぞれ独立に単結合又は炭素数1～15の直鎖状、分岐状又は環状のアルキレン基を示す。 $R^{014}$ は炭素数7～15の多環式炭化水素基又は多環式炭化水素基を含有するアルキル基を示す。 $R^{015}$ は酸不安定基を示す。 $R^{016}$ は水素原子又はメチル基を示す。 $R^{017}$ は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 $X$ は $CH_2$ 又は酸素原子を示す。 $k$ は0又は1である。 $a1', a2', a3', b1', b2', b3', c1', c2', c3', d1', d2', d3', e'$ は0以上1未満の数であり、 $a1' + a2' + a3' + b1' + b2' + b3' + c1' + c2' + c3' + d1' + d2' + d3' + e' = 1$ を満足する。 $f', g', h', i', j'$ は0以上1未満の数であり、 $f' + g' + h' + i' + j' = 1$ を満足する。)

なお、それぞれの基の具体例については、先の説明と同様である。

【0099】上記一般式(1-1)又は(1-2)で示される繰り返し単位を含有する高分子化合物と別の高分子化合物との配合比率は、100:0～10:90、特に100:0～20:80の重量比の範囲内にあることが好ましい。上記一般式(1-1)又は(1-2)で示される繰り返し単位を含有する高分子化合物の配合比がこれより少ないと、レジスト材料として好ましい性能が得られないことがある。上記の配合比率を適宜変えることにより、レジスト材料の性能を調整することができる。

【0100】なお、上記高分子化合物は1種に限らず2種以上を添加することができる。複数種の高分子化合物を用いることにより、レジスト材料の性能を調整することができる。

【0101】本発明のレジスト材料には、更に溶解制御剤を添加することができる。溶解制御剤としては、平均分子量が100～1,000、好ましくは150～800で、かつ分子内にフェノール性水酸基を2つ以上有する化合物の該フェノール性水酸基の水素原子を酸不安定基により全体として平均0～100モル%の割合で置換した化合物又は分子内にカルボキシ基を有する化合物の該カルボキシ基の水素原子を酸不安定基により全体として平均50～100モル%の割合で置換した化合物を配合する。

【0102】なお、フェノール性水酸基の水素原子の酸不安定基による置換率は、平均でフェノール性水酸基全体の0モル%以上、好ましくは30モル%以上であり、その上限は100モル%、より好ましくは80モル%である。カルボキシ基の水素原子の酸不安定基による置換率は、平均でカルボキシ基全体の50モル%以上、好ましくは70モル%以上であり、その上限は100モル%である。

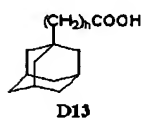
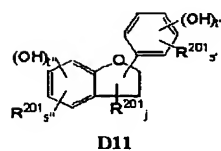
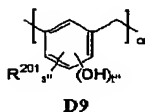
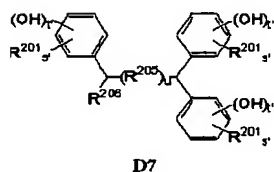
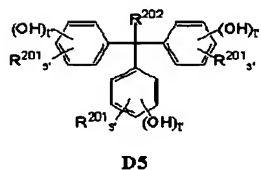
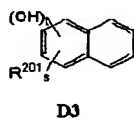
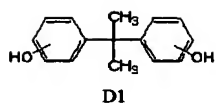
【0103】この場合、かかるフェノール性水酸基を2つ以上有する化合物又はカルボキシ基を有する化合物としては、下記式(D1)～(D14)で示されるものが好ましい。

【0104】

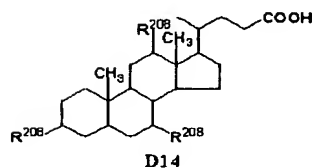
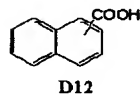
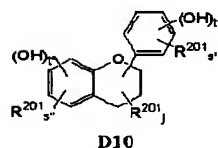
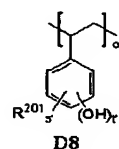
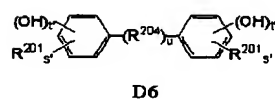
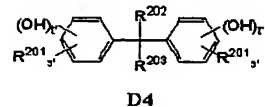
【化39】



47



48

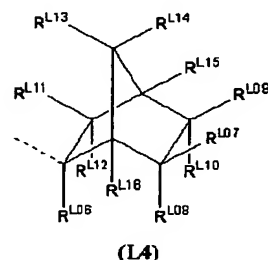
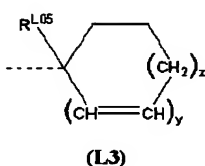
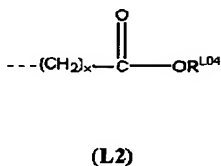
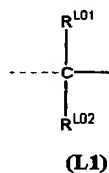


(但し、式中 $R^{201}$ 、 $R^{202}$ はそれぞれ水素原子、又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基を示す。 $R^{203}$ は水素原子、又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基、或いは $-(R^{207})_nCOOH$ を示す。 $R^{204}$ は $-(CH_2)_i$ 、 $i=2\sim10$ 、炭素数6～10のアリーレン基、

カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子を示す。 $R^{205}$ は炭素数1～10のアルキレン基、炭素数6～10のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子を示す。 $R^{206}$ は水素原子、炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基、アルケニル基、又はそれぞれ水酸基で置換されたフェニル基又

はナフチル基を示す。 $R^{207}$ は炭素数1~10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 $R^{208}$ は水素原子又は水酸基を示す。 $j$ は0~5の整数である。 $u, h$ は0又は1である。 $s, t, s', t', s'', t''$ はそれぞれ $s+t=8, s'+t'=5, s''+t''=4$ を満足し、かつ各フェニル骨格中に少なくとも1つの水酸基を有するような数である。 $\alpha$ は式(D8)、(D9)の化合物の分子量を100~1,000とする数である。)

【0105】上記式中 $R^{201}, R^{202}$ としては、例えば水素原子、メチル基、エチル基、ブチル基、プロピル基、エチニル基、シクロヘキシル基、 $R^{203}$ としては、例えば $R^{201}, R^{202}$ と同様なもの、或いは $-COOH, -CH_2COOH, R^{204}$ としては、例えばエチレン基、フェ\*



(式中、 $R^{L01}, R^{L02}$ は水素原子又は炭素数1~18の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。 $R^{L03}$ は炭素数1~18の酸素原子等のヘテロ原子を有してもよい1価の炭化水素基を示す。 $R^{L01}$ と $R^{L02}, R^{L01}$ と $R^{L03}, R^{L02}$ と $R^{L03}$ とは環を形成してもよく、環を形成する場合には $R^{L01}, R^{L02}, R^{L03}$ はそれぞれ炭素数1~18の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 $R^{L04}$ は炭素数4~20の三級アルキル基、各アルキル基がそれぞれ炭素数1~6のトリアルキルシリル基、炭素数4~20のオキソアルキル基又は上記一般式(L1)で示される基を示す。 $R^{L05}$ は炭素数1~8のヘテロ原子を含んでもよい1価の炭化水素基又は炭素数6~20の置換されていてもよいアリール基を示す。 $R^{L06}$ は炭素数1~8のヘテロ原子を含んでもよい1価の炭化水素基又は炭素数6~20の置換されていてもよいアリール基を示す。 $R^{L07} \sim R^{L16}$ はそれぞれ独立に水素原子又は炭素数1~15のヘテロ原子を含んでもよい1価の炭化水素基を示す。 $R^{L07} \sim R^{L16}$ は互いに環を形成していてもよく、その場合には炭素数1~15のヘテロ原子を含んでもよい2価の炭化水素基を示す。また、 $R^{L07} \sim R^{L16}$ は隣接する炭素に結合するもの同士で何も介さずに結合し、二重結合を形成してもよい。 $y$ は0~6の整数である。 $m$ は0又は1、 $n$ は0、1、2、3のいずれかであり、 $2m+n=2$ 又は3を満足する数である。)なお、それぞれの基の具体例については、先の説明と同様である。

【0108】上記溶解制御剤の配合量は、ベース樹脂100部に対し、0~50部、好ましくは0~40部、よ

\*ニレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子、硫黄原子等、 $R^{201}$ としては、例えばメチレン基、或いは $R^{204}$ と同様なもの、 $R^{206}$ としては例えば水素原子、メチル基、エチル基、ブチル基、プロピル基、エチニル基、シクロヘキシル基、それぞれ水酸基で置換されたフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

【0106】溶解制御剤の酸不安定基としては、種々用いることができるが、具体的には下記一般式(L1)~(L4)で示される基、炭素数4~20の三級アルキル基、各アルキル基の炭素数がそれぞれ1~6のトリアルキルシリル基、炭素数4~20のオキソアルキル基等を挙げることができる。

【0107】  
【化40】

り好ましくは0~30部であり、単独又は2種以上を混合して使用できる。配合量が50部を超えるとパターン膜減りが生じ、解像度が低下する場合がある。

【0109】なお、上記のような溶解制御剤は、フェノール性水酸基又はカルボキシ基を有する化合物に対し、有機化学的処方を用いて酸不安定基を導入することにより合成される。

【0110】更に、本発明のレジスト材料には、塩基性化合物を配合することができる。塩基性化合物としては、酸発生剤より発生する酸がレジスト膜中に拡散する際の拡散速度を抑制することができる化合物が適している。塩基性化合物の配合により、レジスト膜中での酸の拡散速度が抑制されて解像度が向上し、露光後の感度変化を抑制したり、基板や環境依存性を少なくし、露光余裕度やパターンプロファイル等を向上することができる。

【0111】このような塩基性化合物としては、第一級、第二級、第三級の脂肪族アミン類、混成アミン類、芳香族アミン類、複素環アミン類、カルボキシ基を有する含窒素化合物、スルホニル基を有する含窒素化合物、水酸基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物、アミド誘導体、イミド誘導体等が挙げられる。

【0112】具体的には、第一級の脂肪族アミン類として、アンモニア、メチルアミン、エチルアミン、 $n$ -プロピルアミン、イソプロピルアミン、 $n$ -ブチルアミン、イソブチルアミン、 $sec$ -ブチルアミン、 $tert$ -ブチルアミン、ペンチルアミン、 $tert$ -アミル

アミン、シクロベンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、セチルアミン、メチレンジアミン、エチレンジアミン、テトラエチレンペンタミン等が例示され、第二級の脂肪族アミン類として、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン、ジイソブチルアミン、ジ-*sec*-ブチルアミン、ジベンチルアミン、ジシクロベンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジドデシルアミン、ジセチルアミン、*N*, *N*-ジメチルメチレンジアミン、*N*, *N*-ジメチルエチレンジアミン、*N*, *N*-ジメチルテトラエチレンペンタミン等が例示され、第三級の脂肪族アミン類として、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、トリイソプロピルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン、トリイソブチルアミン、トリ-*sec*-ブチルアミン、トリベンチルアミン、トリシクロベンチルアミン、トリヘキシルアミン、トリシクロヘキシルアミン、トリヘプチルアミン、トリオクチルアミン、トリノニルアミン、トリデシルアミン、トリドデシルアミン、トリセチルアミン、*N*, *N*, *N*' , *N*' -テトラメチルメチレンジアミン、*N*, *N*, *N*' , *N*' -テトラメチルエチレンジアミン、*N*, *N*, *N*' , *N*' -テトラメチルテトラエチレンペンタミン等が例示される。

【0113】また、混成アミン類としては、例えばジメチルエチルアミン、メチルエチルプロピルアミン、ベンジルアミン、フェネチルアミン、ベンジルジメチルアミン等が例示される。芳香族アミン類及び複素環アミン類の具体例としては、アニリン誘導体（例えばアニリン、*N*-メチルアニリン、*N*-エチルアニリン、*N*-プロピルアニリン、*N*, *N*-ジメチルアニリン、2-メチルアニリン、3-メチルアニリン、4-メチルアニリン、エチルアニリン、プロピルアニリン、トリメチルアニリン、2-ニトロアニリン、3-ニトロアニリン、4-ニトロアニリン、2, 4-ジニトロアニリン、2, 6-ジニトロアニリン、3, 5-ジニトロアニリン、*N*, *N*-ジメチルトルイジン等）、ジフェニル（*p*-トリル）アミン、メチルジフェニルアミン、トリフェニルアミン、フェニレンジアミン、ナフチルアミン、ジアミノナフタレン、ピロール誘導体（例えばピロール、2*H*-ピロール、1-メチルピロール、2, 4-ジメチルピロール、2, 5-ジメチルピロール、*N*-メチルピロール等）、オキサゾール誘導体（例えばオキサゾール、イソオキサゾール等）、チアゾール誘導体（例えばチアゾール、イソチアゾール等）、イミダゾール誘導体（例えばイミダゾール、4-メチルイミダゾール、4-メチル-2-フェニルイミダゾール等）、ピラゾール誘導体、フラザン誘導体、ピロリン誘導体（例えばピロリン、2-メチル

-1-ピロリン等）、ピロリジン誘導体（例えばピロリジン、*N*-メチルピロリジン、ピロリジノン、*N*-メチルピロリドン等）、イミダゾリン誘導体、イミダゾリジン誘導体、ピリジン誘導体（例えばピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ブチルピリジン、4-(1-ブチルベンチル)ピリジン、ジメチルピリジン、トリメチルピリジン、トリエチルピリジン、フェニルピリジン、3-メチル-2-フェニルピリジン、4-*tert*-ブチルピリジン、ジフェニルピリジン、ベンジルピリジン、メトキシピリジン、ブトキシピリジン、ジメトキシピリジン、1-メチル-2-ピリジン、4-ピロリジノピリジン、1-メチル-4-フェニルピリジン、2-(1-エチルプロピル)ピリジン、アミノピリジン、ジメチルアミノピリジン等）、ピリダジン誘導体、ピリミジン誘導体、ピラジン誘導体、ピラゾリン誘導体、ピラゾリジン誘導体、ビペリジン誘導体、ビペラジン誘導体、モルホリン誘導体、インドール誘導体、イソインドール誘導体、1*H*-インダゾール誘導体、インドリン誘導体、キノリン誘導体（例えばキノリン、3-キノリンカルボニトリル等）、イソキノリン誘導体、シンノリン誘導体、キナゾリン誘導体、キノキサリン誘導体、フタラジン誘導体、プリン誘導体、プテリジン誘導体、カルバゾール誘導体、フェナントリジン誘導体、アクリジン誘導体、フェナジン誘導体、1, 10-フェナントロリン誘導体、アデニン誘導体、アデノシン誘導体、グアニン誘導体、グアノシン誘導体、ウラシル誘導体、ウリジン誘導体等が例示される。

【0114】更に、カルボキシ基を有する含窒素化合物としては、例えばアミノ安息香酸、インドールカルボン酸、アミノ酸誘導体（例えばニコチン酸、アラニン、アルギニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、グリシン、ヒスチジン、イソロイシン、グリシルロイシン、ロイシン、メチオニン、フェニルアラニン、スレオニン、リジン、3-アミノピラジン-2-カルボン酸、メトキシアラニン等）等が例示され、スルホン基を有する含窒素化合物として3-ピリジンスルホン酸、*p*-トルエンスルホン酸ピリジニウム等が例示され、水酸基を有する含窒素化合物、ヒドロキシフェニル基を有する含窒素化合物、アルコール性含窒素化合物としては、2-ヒドロキシピリジン、アミノクレゾール、2, 4-キノリンジオール、3-インドールメタノールヒドレート、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、*N*-エチルジエタノールアミン、*N*, *N*-ジエチルエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、2, 2'-イミノジエタノール、2-アミノエタノール、3-アミノ-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、4-(2-ヒドロキシエチル)モルホリン、2-(2-ヒドロキシエチル)ピリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)ビペラジン、1-[2-(2-ヒドロキシエトキシ)エチル]ビペラジン、ビペリジンエ

タノール、1-(2-ヒドロキシエチル)ピロリジン、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-ピロリジノン、3-ビペリジノ-1, 2-プロパンジオール、3-ピロリジノ-1, 2-プロパンジオール、8-ヒドロキシユロリジン、3-クイヌクリジノール、3-トロパノール、1-メチル-2-ピロリジンエタノール、1-アジリジンエタノール、N-(2-ヒドロキシエチル)フタルイミド、N-(2-ヒドロキシエチル)イソニコチンアミド等が例示される。アミド誘導体としては、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、プロピオンアミド、ベンズアミド等が例示される。イミド誘導体としては、フタルイミド、サクシンイミド、マレイミド等が例示される。

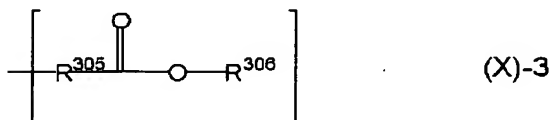
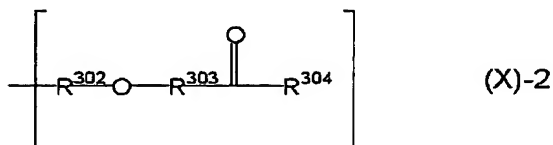
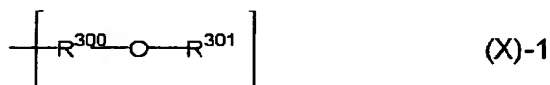
【0115】更に下記一般式(B)-1で示される塩基性化合物から選ばれる1種又は2種以上を添加することもできる。



式中、n=1、2、3である。側鎖Xは同一でも異なってもよく、下記一般式(X)-1~(X)-3で表すことができる。側鎖Yは同一又は異種の、水素原子もしくは直鎖状、分岐状又は環状の炭素数1~20のアルキル基を示し、エーテル基もしくはヒドロキシル基を含んでもよい。また、X同士が結合して環を形成してもよい。

【0116】

【化41】



【0117】ここで、 $R^{300}$ 、 $R^{302}$ 、 $R^{305}$ は炭素数1~4の直鎖状、分岐状のアルキレン基であり、 $R^{301}$ 、 $R^{304}$ は水素原子、炭素数1~20の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基であり、ヒドロキシ基、エーテル基、エステル基、ラクトン環を1あるいは複数含んでもよい。

【0118】 $R^{303}$ は単結合、炭素数1~4の直鎖状、分岐状のアルキレン基であり、 $R^{306}$ は炭素数1~20の直鎖状、分岐状、環状のアルキル基であり、ヒドロキシ基、エーテル基、エステル基、ラクトン環を1あるいは複数含んでもよい。

【0119】一般式(B)-1で表される化合物は具体的には下記に例示される。トリス(2-メトキシメトキシエチル)アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(2-メトキシエトキシメトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-メトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシエトキシ)エチル}アミン、トリス{2-(1-エトキシプロポキシ)エチル}アミン、トリス[2-{2-(2-ヒドロキシエトキシ)エトキシ}エチル]アミン、4, 7, 13, 16, 21, 24-ヘキサオキサ-1, 10-ジアザビシクロ[8. 8. 8]ヘキサコサン、4, 7, 13, 18-テトラオキサ-1, 10-ジアザビシクロ[8. 5. 5]エイコサン、1, 4, 10, 13-テトラオキサ-7, 16-ジアザビシクロオクタデカン、1-アザ-12-クラウン-4, 1-アザ-15-クラウン-5, 1-アザ-18-クラウン-6、トリス(2-ホルミルオキシエチル)アミン、トリス(2-ホルミルオキシエチル)アミン、トリス(2-アセトキシエチル)アミン、トリス(2-プロピオニルオキシエチル)アミン、トリス(2-ブチルオキシエチル)アミン、トリス(2-イソブチルオキシエチル)アミン、トリス(2-バレリルオキシエチル)アミン、トリス(2-ビバロイルオキシエチル)アミン、N,N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(アセトキシアセトキシ)エチルアミン、トリス(2-メトキシカルボニルオキシエチル)アミン、トリス(2-tert-ブトキシカルボニルオキシエチル)アミン、トリス[2-(2-オキソプロポキシ)エチル]アミン、トリス[2-(メトキシカルボニルメチル)オキシエチル]アミン、トリス[2-(tert-ブトキシカルボニルメチルオキシ)エチル]アミン、トリス[2-(シクロヘキシルオキシカルボニルメチルオキシ)エチル]アミン、トリス(2-メトキシカルボニルエチル)アミン、トリス(2-エトキシカルボニルエチル)アミン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(メトキシカルボニル)エチルアミン、N,N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(メトキシカルボニル)エチルアミン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(エトキシカルボニル)エチルアミン、N,N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(エトキシカルボニル)エチルアミン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(2-メトキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N,N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(2-メトキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(2-ヒドロキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N,N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(2-アセトキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-[ (メトキシカルボニル)メトキシカルボニル]エチルアミン、N,N-ビス(2-アセトキシエチル)2-

〔(メトキシカルボニル)メトキシカルボニル〕エチルアミン、N、N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(2-オキソプロポキシカルボニル)エチルアミン、N、N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(2-オキソプロポキシカルボニル)エチルアミン、N、N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(テトラヒドロフルフリルオキシカルボニル)エチルアミン、N、N-ビス(2-アセトキシエチル)2-(テトラヒドロフルフリルオキシカルボニル)エチルアミン、N、N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-〔(2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル)オキシカルボニル〕エチルアミン、N、N-ビス(2-アセトキシエチル)2-〔(2-オキソテトラヒドロフラン-3-イル)オキシカルボニル〕エチルアミン、N、N-ビス(2-ヒドロキシエチル)2-(4-ヒドロキシブトキシカルボニル)エチルアミン、N、N-ビス(2-ホルミルオキシエチル)2-(4-ホルミルオキシブトキシカルボニル)エチルアミン、N、N-ビス(2-ホルミルオキシエチル)2-(2-ホルミルオキシエトキシカルボニル)エチルアミン、N、N-ビス(2-メトキシエチル)2-(メトキシカルボニル)エチルアミン、N-(2-ヒドロキシエチル)ビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(2-アセトキシエチル)ビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(2-ヒドロキシエチル)ビス[2-(エトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(2-アセトキシエチル)ビス[2-(エトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(3-ヒドロキシ-1-プロピル)ビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(3-アセトキシ-1-プロピル)ビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-(2-メトキシエチル)ビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-ブチルビス[2-(メトキシカルボニル)エチル]アミン、N-ブチルビス[2-(2-メトキシエトキシカルボニル)エチル]アミン、N-メチルビス(2-アセトキシエチル)アミン、N-エチルビス(2-アセトキシエチル)アミン、

N-メチルビス(2-ビバロイルオキシキシエチル)アミン、N-エチルビス[2-(メトキシカルボニルオキシ)エチル]アミン、N-エチルビス[2-(tert-ブトキシカルボニルオキシ)エチル]アミン、トリス(メトキシカルボニルメチル)アミン、トリス(エトキシカルボニルメチル)アミン、N-ブチルビス(メトキシカルボニルメチル)アミン、N-ヘキシルビス(メトキシカルボニルメチル)アミン、 $\beta$ -(ジエチルアミノ)- $\delta$ -バレロラクトンを例示できるが、これらに制限されない。

【0120】上記塩基性化合物の配合量は、酸発生剤1部に対して0.001~10部、好ましくは0.01~1部である。配合量が0.001部未満であると添加剤としての効果が十分に得られない場合があり、10部を超えると解像度や感度が低下する場合がある。

【0121】更に、本発明のレジスト材料には、分子内に $\equiv\text{C}-\text{COOH}$ で示される基を有する化合物を配合することができる。

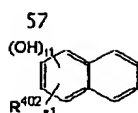
【0122】分子内に $\equiv\text{C}-\text{COOH}$ で示される基を有する化合物としては、例えば下記I群及びII群から選ばれた1種又は2種以上の化合物を使用することができるが、これらに限定されるものではない。本成分の配合により、レジストのPED安定性が向上し、窒化膜基板上でのエッジラフネスが改善されるのである。

【I群】下記一般式(A1)~(A10)で示される化合物のフェノール性水酸基の水素原子の一部又は全部を $-\text{R}^{*01}-\text{COOH}$ ( $\text{R}^{*01}$ は炭素数1~10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基)により置換してなり、かつ分子中のフェノール性水酸基(C)と $\equiv\text{C}-\text{COOH}$ で示される基(D)とのモル比率が $\text{C}/(\text{C}+\text{D})=0.1\sim 1.0$ である化合物。

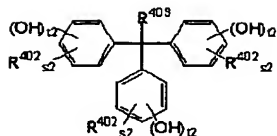
【II群】下記一般式(A11)~(A15)で示される化合物。

【0123】

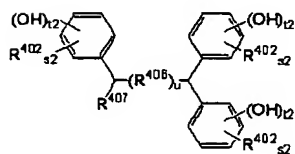
【化42】



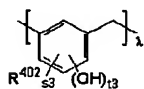
A1



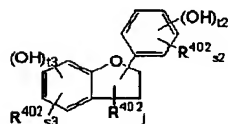
A3



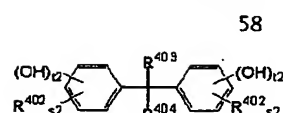
A5



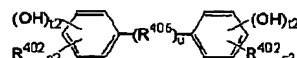
A7



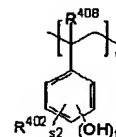
A9



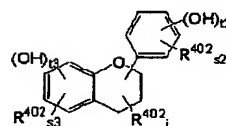
A2



A4



A6



A8



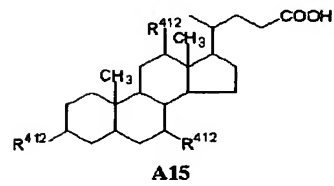
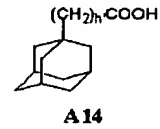
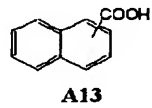
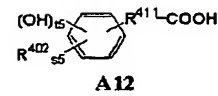
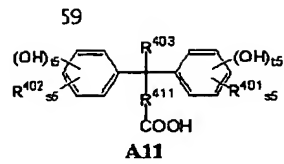
A10

(但し、式中 $R^{408}$ は水素原子又はメチル基を示す。 $R^{402}$ 、 $R^{403}$ はそれぞれ水素原子又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基を示す。 $R^{404}$ は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基、或いは $-(R^{409})_n-COOR'$ 基( $R'$ は水素原子又は $-(R^{409})-COOH$ )を示す。 $R^{405}$ は $-(CH_2)_i-$ ( $i=2\sim 10$ )、炭素数6～10のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子を示す。 $R^{406}$ は炭素数1～10のアルキレン基、炭素数6～10のアリーレン基、カルボニル基、スルホニル基、酸素原子又は硫黄原子を示す。 $R^{407}$ は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基、アルケニル基、それぞれ水酸基で置換されたフェニル基又はナフチル基を示す。 $R^{409}$ は炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン

基を示す。 $R^{410}$ は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキル基又はアルケニル基又は $-(R^{411})-COOH$ 基を示す。 $R^{411}$ は炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 $j$ は0～5の整数である。 $u$ 、 $h$ は0又は1である。 $s1$ 、 $t1$ 、 $s2$ 、 $t2$ 、 $s3$ 、 $t3$ 、 $s4$ 、 $t4$ はそれぞれ $s1+t1=8$ 、 $s2+t2=5$ 、 $s3+t3=4$ 、 $s4+t4=6$ を満足し、かつ各フェニル骨格中に少なくとも1つの水酸基を有するような数である。 $\kappa$ は式(A6)の化合物を重量平均分子量1,000～5,000とする数である。 $\lambda$ は式(A7)の化合物を重量平均分子量1,000～10,000とする数である。)

[0124]

[化43]



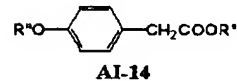
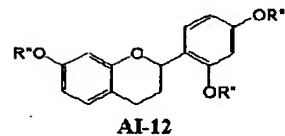
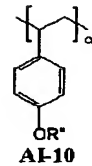
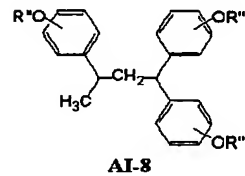
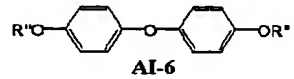
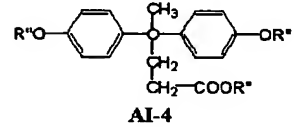
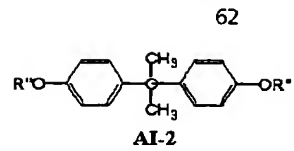
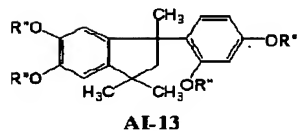
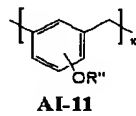
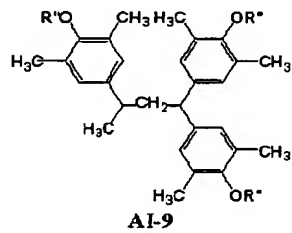
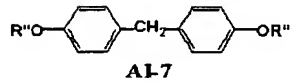
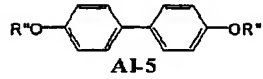
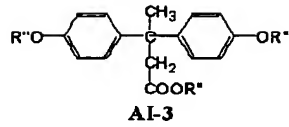
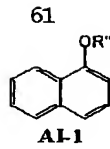
( $R^{402}$ 、 $R^{403}$ 、 $R^{411}$ は上記と同様の意味を示す。 $R^{412}$ は水素原子又は水酸基を示す。 $s5$ 、 $t5$ は、 $s5 \geq 0$ 、 $t5 \geq 0$ で、 $s5 + t5 = 5$ を満足する数である。 $h'$ は0又は1である。)

【0125】本成分として、具体的には下記一般式A I

ー1～14及びA I Iー1～10で示される化合物を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0126】

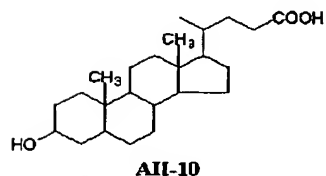
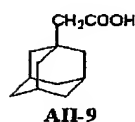
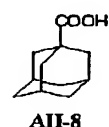
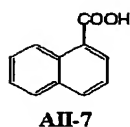
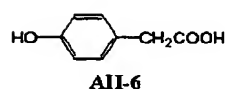
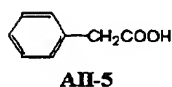
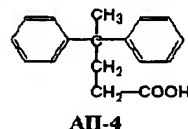
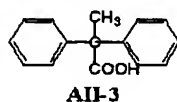
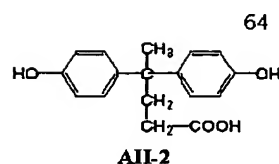
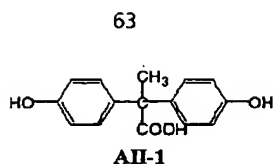
【化44】



(R' ' は水素原子又はCH<sub>2</sub>COOH基を示し、各化合物においてR' ' の10~100モル%はCH<sub>2</sub>COOH基である。α、κは上記と同様の意味を示す。)

[0127]  
[化45]

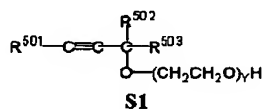




【0128】なお、上記分子内に $\equiv\text{C}-\text{COOH}$ で示される基を有する化合物は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0129】上記分子内に $\equiv\text{C}-\text{COOH}$ で示される基を有する化合物の添加量は、ベース樹脂100部に対して0~5部、好ましくは0.1~5部、より好ましくは0.1~3部、更に好ましくは0.1~2部である。5部より多いとレジスト材料の解像性が低下する場合がある。

\*



(式中、 $\text{R}^{501}$ 、 $\text{R}^{502}$ 、 $\text{R}^{503}$ 、 $\text{R}^{504}$ 、 $\text{R}^{505}$ はそれぞれ水素原子、又は炭素数1~8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基であり、X、Yは0又は正数を示し、下記値を満足する。 $0 \leq X \leq 30$ 、 $0 \leq Y \leq 30$ 、 $0 \leq X + Y \leq 40$ である。)

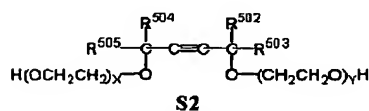
【0133】アセチレンアルコール誘導体として好ましくは、サーフィノール61、サーフィノール82、サーフィノール104、サーフィノール104E、サーフィノール104H、サーフィノール104A、サーフィノールTG、サーフィノールPC、サーフィノール44

30 \* 【0130】更に、本発明のレジスト材料には、添加剤としてアセチレンアルコール誘導体を配合することができ、これにより保存安定性を向上させることができる。

【0131】アセチレンアルコール誘導体としては、下記一般式(S1)、(S2)で示されるものを好適に使用することができる。

【0132】

【化46】



0、サーフィノール465、サーフィノール485 (Air Products and Chemicals Inc. 製)、サーフィノールE1004 (日信化学工業(株) 製) 等が挙げられる。

【0134】上記アセチレンアルコール誘導体の添加量は、レジスト組成物100重量%中0.01~2重量%、より好ましくは0.02~1重量%である。0.01重量%より少ないと塗布性及び保存安定性の改善効果が十分に得られない場合があり、2重量%より多いとレジスト材料の解像性が低下する場合がある。

【0135】本発明のレジスト材料には、上記成分以外に任意成分として塗布性を向上させるために慣用されている界面活性剤を添加することができる。なお、任意成分の添加量は、本発明の効果を妨げない範囲で通常量とすることができる。

【0136】ここで、界面活性剤としては非イオン性のものが好ましく、パーフルオロアルキルポリオキシエチレンエタノール、フッ素化アルキルエステル、パーフルオロアルキルアミノオキサイド、パーフルオロアルキルEO付加物、含フッ素オルガノシロキサン系化合物等が挙げられる。例えばフロラード「FC-430」、「FC-431」（いずれも住友スリーエム（株）製）、サーフロン「S-141」、「S-145」（いずれも旭硝子（株）製）、ユニダイン「DS-401」、「DS-403」、「DS-451」（いずれもダイキン工業（株）製）、メガファック「F-8151」（大日本インキ工業（株）製）、「X-70-092」、「X-70-093」（いずれも信越化学工業（株）製）等を挙げることができる。好ましくは、フロラード「FC-430」（住友スリーエム（株）製）、「X-70-093」（信越化学工業（株）製）が挙げられる。

【0137】本発明のレジスト材料を使用してパターンを形成するには、公知のリソグラフィー技術を採用して行うことができ、例えばシリコンウエハー等の基板の上にスピンコーティング等の手法で膜厚が0.2～2.0μmとなるように塗布し、これをホットプレート上で60～150℃、1～10分間、好ましくは80～130℃、1～5分間プリベークする。次いで目的のパターンを形成するためのマスクを上記のレジスト膜上にかざし、遠紫外線、エキシマレーザー、X線等の高エネルギー線もしくは電子線を露光量1～200mJ/cm<sup>2</sup>程度、好ましくは5～100mJ/cm<sup>2</sup>程度となるように照射した後、ホットプレート上で60～150℃、1～5分間、好ましくは80～130℃、1～3分間ポストエクスポージャー（PEB）する。更に、0.1～5%、好ましくは2～3%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）等のアルカリ水溶液の現像液を用い、0.1～3分間、好ましくは0.5～2分間、浸漬（dip）法、バドル（puddle）法、スプレー（spray）法等の常法により現像することにより基板上に目的のパターンが形成される。なお、本発明材料は、特に高エネルギー線の中でも248～193nmの遠紫外線又はエキシマレーザー、X線及び電子線による微細パターンニングに最適である。また、上記範囲を上限及び下限から外れる場合は、目的のパターンを得ることができない場合がある。

【0138】

【発明の効果】本発明の高分子化合物をベース樹脂としたレジスト材料は、高エネルギー線に感応し、感度、解像性、エッチング耐性に優れているため、電子線や遠紫

外線による微細加工に有用である。特にArFエキシマレーザー、KrFエキシマレーザーの露光波長での吸収が小さいため、微細でしかも基板に対して垂直なパターンを容易に形成することができるという特徴を有する。

【0139】

【実施例】以下、参考例、合成例及び実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。

【0140】〔参考例〕本発明に用いるラクトン化合物の合成例を以下に示す。

〔参考例1〕α-〔ヒドロキシ（5-ノルボルネン-2-イル）メチル〕-γ-ブチロラクトン（monomer 1）の合成

まず、窒素雰囲気下、無水テトラヒドロフラン1kg中、-60℃でリチウムビス（トリメチルシリル）アミド184gとγ-ブチロラクトン86gを反応させてリチウムエノラートを調製した。続いて5-ノルボルネン-2-カルバルデヒド122gを徐々に添加、その後1時間かけて-20℃まで昇温し、反応を行った。次に飽和塩化アンモニウム水溶液1kgを添加して反応を停止後、ヘキサン抽出した。有機層を水洗、無水硫酸ナトリウムで脱水、濾過後、減圧濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製を行い、α-〔ヒドロキシ（5-ノルボルネン-2-イル）メチル〕-γ-ブチロラクトン198gを得た（収率95%）。

IR（KBr）：ν=3436（br.），3058，2966，2867，1740，1385，1336，1219，1184，1024cm<sup>-1</sup>

主要ジステレオマーの<sup>1</sup>H-NMR（270MHz，in CDCl<sub>3</sub>）：δ=0.52（1H，m），1.20-1.45（2H，m），1.55-3.25（9H，m），4.30-4.45（2H，m），6.02（1H，m），6.20（1H，m）。

【0141】〔参考例2〕α-〔ヒドロキシ（5-ノルボルネン-2-イル）メチル〕-γ-ブチロラクトン（monomer 1）の合成

亜鉛粉末98g、α-ブromo-γ-ブチロラクトン247g、5-ノルボルネン-2-カルバルデヒド122g、無水テトラヒドロフラン2kgを混合し、窒素雰囲気下10時間加熱還流し、付加反応を行った。次に冷却後、希塩酸を加えて中和反応を行った。ヘキサン抽出により得られた有機層を水洗、無水硫酸ナトリウムで脱水、濾過後、減圧濃縮した。シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製を行い、α-〔ヒドロキシ（5-ノルボルネン-2-イル）メチル〕-γ-ブチロラクトン148gを得た（収率71%）。

【0142】〔参考例3〕α-〔アセトキシ（5-ノルボルネン-2-イル）メチル〕-γ-ブチロラクトン（monomer 2）の合成

α-〔ヒドロキシ（5-ノルボルネン-2-イル）メチル〕-γ-ブチロラクトン

67

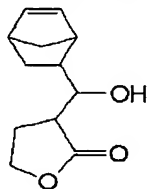
ル} - $\gamma$ -ブチロラクトン (monomer 1) 208 g をピリジン 127 g 中、4-ジメチルアミノピリジン 6 g の存在下、無水酢酸 123 g と 25℃ で 10 時間反応させた。水 30 g を加えて反応を停止後、ヘキサン抽出した。有機層を水洗、無水硫酸ナトリウムで脱水、濾過、減圧濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製を行い、 $\alpha$ -{アセトキシ(5-ノルボルネン-2-イル)メチル}- $\gamma$ -ブチロラクトン 245 g を得た(収率 98%)。

IR (KBr):  $\nu$  = 3061, 2974, 2870, 1761, 1728, 1375, 1244, 1161, 1153, 1026  $\text{cm}^{-1}$

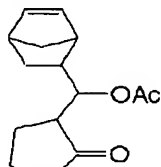
主要ジアステレオマーの  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.58 (1H, ddd,  $J$  = 11.6, 4.9, 2.4 Hz), 1.30 (1H, m), 1.41 (1H, m), 1.70-2.50 {2.11 (3H, s) を含む 6H, m}, 2.55-3.05 (4H, m), 4.05-4.30 (2H, m), 4.60 (1H, dd,  $J$  = 11.1, 2.4 Hz), 5.87 (1H, m), 6.18 (1H, m). 【0143】[参考例4]  $\alpha$ -{1-ヒドロキシ-2-(5-ノルボルネン-2-イル)エチル}- $\gamma$ -ブチロラクトン (monomer 3) の合成

5-ノルボルネン-2-カルバルデヒドの替わりに(5-ノルボルネン-2-イル)アセトアルデヒドを用いた以外は参考例1と同様の方法により、 $\alpha$ -{1-ヒドロキシ-2-(5-ノルボルネン-2-イル)エチル}- $\gamma$ -ブチロラクトンを合成した(収率 93%)。

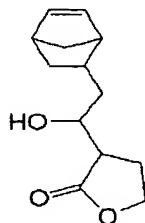
IR (KBr):  $\nu$  = 3404 (br.), 3057, 2962, 2937, 2866, 1749, 138 \*30



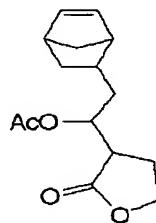
monomer 1



monomer 2



monomer 3



monomer 4

【0146】[合成例] 本発明の高分子化合物を、以下に示す処方て合成した。

[合成例1] Polymer 1 の合成

52.0 g の  $\alpha$ -{ヒドロキシ(5-ノルボルネン-2-イル)メチル}- $\gamma$ -ブチロラクトン(5-ノルボルネン-2-カルバルデヒドから1段階で合成)、65.0 g の 5-ノルボルネン-2-カルボン酸 2-エチル-2-ノルボルニル及び 24.5 g の無水マレイン酸を 150 ml のテトラヒドロフランに溶解し、1.8 g の 2,2'-アゾビスイソブチロニトリルを加えた。60℃ で 15 時間攪拌した後、減圧下濃縮した。得られた残さを 400 ml のテトラヒドロフランに溶解し、10 L

68

\*0, 1213, 1178, 1024  $\text{cm}^{-1}$

主要ジアステレオマーの  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.51 (1H, m), 0.95-2.90 (12H, m), 3.67 (1H, ddd,  $J$  = 10.0, 7.8, 2.7 Hz), 4.10-4.30 (2H, m), 5.92 (1H, m), 6.12 (1H, m).

【0144】[参考例5]  $\alpha$ -{1-アセトキシ-2-(5-ノルボルネン-2-イル)エチル}- $\gamma$ -ブチロラクトン (monomer 4) の合成

$\alpha$ -{ヒドロキシ(5-ノルボルネン-2-イル)メチル}- $\gamma$ -ブチロラクトン (monomer 1) の替わりに  $\alpha$ -{1-ヒドロキシ-2-(5-ノルボルネン-2-イル)エチル}- $\gamma$ -ブチロラクトン (monomer 3) を用いた以外は参考例2と同様の方法により、 $\alpha$ -{1-アセトキシ-2-(5-ノルボルネン-2-イル)エチル}- $\gamma$ -ブチロラクトンを合成した(収率 98%)。

IR (薄膜):  $\nu$  = 3057, 2964, 2868, 1772, 1738, 1373, 1238, 1171, 1161, 1026  $\text{cm}^{-1}$

主要ジアステレオマーの  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz, in  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 0.55 (1H, m), 1.15-2.95 {2.07 (3H, s) を含む 14H, m}, 4.10-4.40 (2H, m), 5.36 (1H, m), 5.93 (1H, m), 6.11 (1H, m).

【0145】

【化47】

の  $n$ -ヘキサンに滴下した。生じた固形物を濾過して取り、更に 10 L の  $n$ -ヘキサンで洗浄し、40℃ で 6 時間真空乾燥したところ、71.3 g の下記式 Polymer 1 で示される高分子化合物が得られた。収率は 50.4% であった。このようにして得られたポリマーを GPC により分析した結果、重量平均分子量 ( $M_w$ ) がポリスチレン換算で 7,200、分散度 ( $M_w/M_n$ ) が 1.74 の重合体であることが確かめられた。更に、 $^{13}\text{C-NMR}$  の測定により、得られたポリマーの構成単位 x, d, e は  $x:d:e = 0.25:0.25:0.50$  であった。

【0147】[合成例2~12] Polymer 2~1

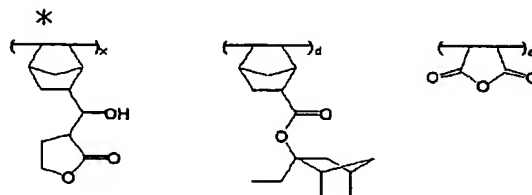
## 2の合成

上記と同様にして、又は公知の処方で、Polymer  
2～12を合成した。

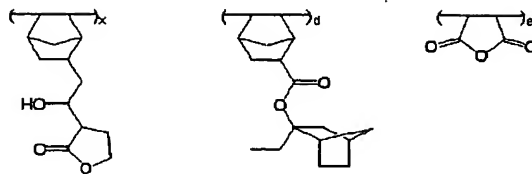
\*【0148】

【化48】

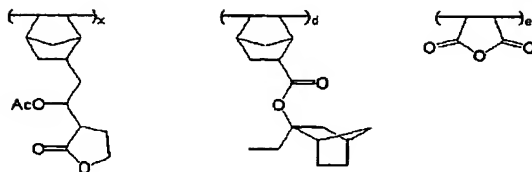
(Polymer 1)  
( $x=0.25$ ,  $d=0.25$ ,  $e=0.50$ ,  
 $M_w=7,200$   $M_w/M_n=1.74$ )



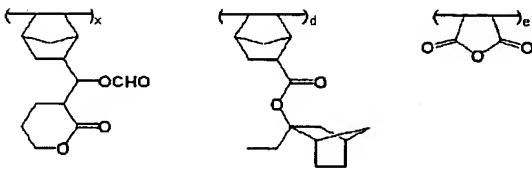
(Polymer 2)  
( $x=0.25$ ,  $d=0.25$ ,  $e=0.50$ ,  
 $M_w=7,800$   $M_w/M_n=1.78$ )



(Polymer 3)  
( $x=0.25$ ,  $d=0.25$ ,  $e=0.50$ ,  
 $M_w=6,900$   $M_w/M_n=1.71$ )



(Polymer 4)  
( $x=0.25$ ,  $d=0.25$ ,  $e=0.50$ ,  
 $M_w=6,700$   $M_w/M_n=1.81$ )

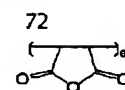
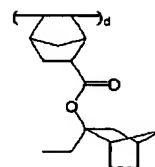
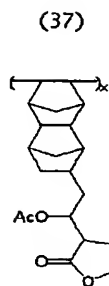


【0149】

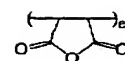
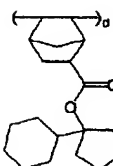
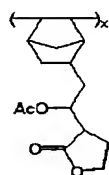
【化49】

71

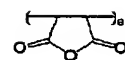
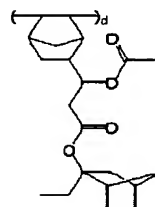
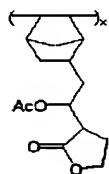
(Polymer 5)  
( $x=0.25$ ,  $d=0.25$ ,  $e=0.50$ ,  
 $M_w=8,500$   $M_w/M_n=1.70$ )



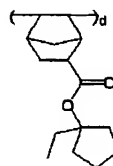
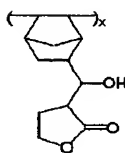
(Polymer 6)  
( $x=0.25$ ,  $d=0.25$ ,  $e=0.50$ ,  
 $M_w=8,400$   $M_w/M_n=1.74$ )



(Polymer 7)  
( $x=0.25$ ,  $d=0.25$ ,  $e=0.50$ ,  
 $M_w=9,100$   $M_w/M_n=1.78$ )



(Polymer 8)  
( $x=0.25$ ,  $d=0.25$ ,  
 $M_w=23,500$   $M_w/M_n=1.71$ )



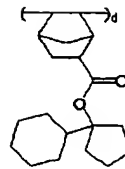
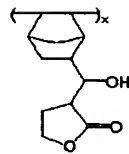
[0150]

[化50]

73

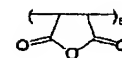
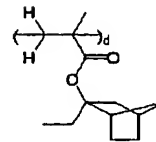
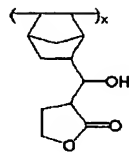
(Polymer 9)  
( $x=0.25$ ,  $d=0.25$ ,  
 $M_w=26,300$   $M_w/M_n=2.19$ )

(38)

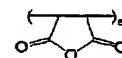
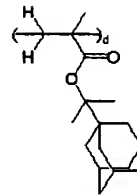
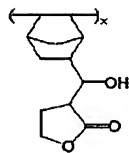


74

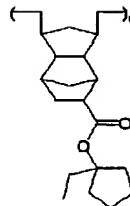
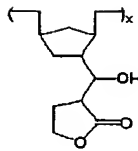
(Polymer 10)  
( $x=0.35$ ,  $d=0.30$ ,  $e=0.35$ ,  
 $M_w=9,400$   $M_w/M_n=2.02$ )



(Polymer 11)  
( $x=0.35$ ,  $d=0.30$ ,  $e=0.35$ ,  
 $M_w=11,200$   $M_w/M_n=2.01$ )



(Polymer 12)  
( $x=0.50$ ,  $d=0.50$ ,  
 $M_w=24,600$   $M_w/M_n=1.41$ )



【0151】〔実施例 I〕本発明の高分子化合物について、ベース樹脂としてレジスト材料に配合した際の基板密着性の評価を行った。

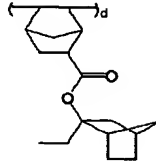
〔実施例 I-1~5 及び比較例 1、2〕上記式で示されるポリマー (Polymer 1~5) 及び比較として下記式で示されるポリマー (Polymer 13、14)

をベース樹脂とし、下記式で示される酸発生剤 (PAG 1)、塩基性化合物及び溶剤を、表 1 に示す組成で混合した。次にそれらをテフロン (登録商標) 製フィルター (孔径  $0.2 \mu\text{m}$ ) で濾過し、レジスト材料とした。

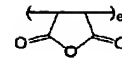
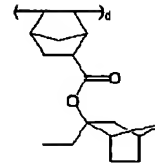
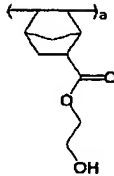
【0152】

【化 51】

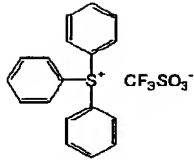
(Polymer 13)  
(d=0.50, e=0.50,  
Mw=8,800 Mw/Mn=1.80)



(Polymer 14)  
(a=0.25, d=0.25, e=0.50,  
Mw=9,700 Mw/Mn=1.88)



【0153】  
【化52】



(PAG 1)

【0154】レジスト液を90℃、40秒間ヘキサメチルジシラザンを噴霧したシリコンウエハー上へ回転塗布し、110℃、90秒間の熱処理を施して、厚さ0.5μmのレジスト膜を形成した。これをKrFエキシマレーザーステッパー（ニコン社製、NA=0.5）を用いて露光し、110℃、90秒間の熱処理を施した後、

\* 2. 38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて60秒間バドル現像を行い、1:1のラインアンドスペースパターンを形成した。現像済ウエハーを上空SEM（走査型電子顕微鏡）で観察し、剥れずに残っている最小線幅（μm）を評価レジストの密着限界とした。

【0155】各レジストの組成及び評価結果を表1に示す。なお、表1において、溶剤及び塩基性化合物は下記の通りである。また、溶剤はすべてFC-430（住友スリーエム（株）製）を0.01重量%含むものを用いた。

【0156】  
【表1】

|     |     | 樹脂<br>(重量部)        | 酸発生剤<br>(重量部) | 塩基性化合物<br>(重量部) | 溶剤<br>(重量部)    | 密着限界<br>(μm) |
|-----|-----|--------------------|---------------|-----------------|----------------|--------------|
| 実施例 | I-1 | Polymer 1<br>(80)  | PAG 1<br>(1)  | TBA<br>(0.078)  | PGMEA<br>(480) | 0.22         |
|     | I-2 | Polymer 2<br>(80)  | PAG 1<br>(1)  | TBA<br>(0.078)  | PGMEA<br>(480) | 0.24         |
|     | I-3 | Polymer 3<br>(80)  | PAG 1<br>(1)  | TBA<br>(0.078)  | PGMEA<br>(480) | 0.28         |
|     | I-4 | Polymer 4<br>(80)  | PAG 1<br>(1)  | TBA<br>(0.078)  | PGMEA<br>(480) | 0.24         |
|     | I-5 | Polymer 5<br>(80)  | PAG 1<br>(1)  | TBA<br>(0.078)  | PGMEA<br>(480) | 0.28         |
| 比較例 | 1   | Polymer 13<br>(80) | PAG 1<br>(1)  | TBA<br>(0.078)  | PGMEA<br>(480) | >0.50        |
|     | 2   | Polymer 14<br>(80) | PAG 1<br>(1)  | TBA<br>(0.078)  | PGMEA<br>(480) | >0.50        |

PGMEA：プロピレングリコールメチルエーテルアセテート

TBA：トリブチルアミン

表1の結果より、本発明の高分子化合物が、高い基板密着性を有していることが確認された。

【0157】【実施例I】本発明のレジスト材料について、KrFエキシマレーザー露光における解像性の評

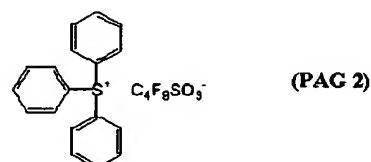
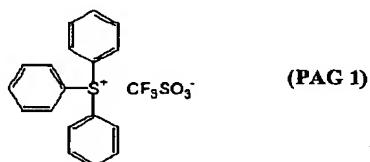
価を行った。

【実施例I I-1～21】レジストの解像性の評価  
上記式で示されるポリマー（Polymer 1～12）をベース樹脂とし、下記式で示される酸発生剤（PAG 1、2）、下記式で示される溶解制御剤（DRR 1～4）、塩基性化合物、下記式で示される分子内に≡C-COOHで示される基を有する化合物（ACC 1、2）

及び溶剤を、表1に示す組成で混合した。次にそれらをテフロン製フィルター（孔径0.2  $\mu\text{m}$ ）で濾過し、レジスト材料とした。

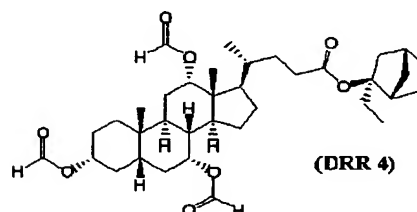
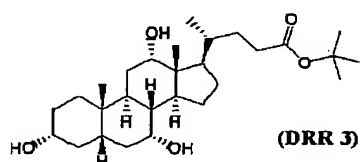
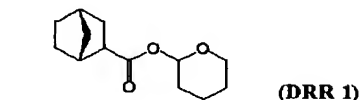
\*【0158】  
【化53】

\*



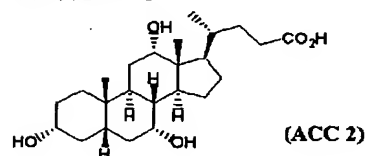
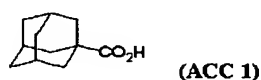
【0159】

※10※【化54】



【0160】

★ ★【化55】



【0161】レジスト液を90℃、90秒間ヘキサメチルジシラザンを噴霧したシリコンウエハー上へ回転塗布し、110℃、90秒間の熱処理を施して、厚さ0.5  $\mu\text{m}$ のレジスト膜を形成した。これをKrFエキシマレーザーステッパー（ニコン社製、NA=0.5）を用いて露光し、110℃、90秒間の熱処理を施した後、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて60秒間パドル現像を行い、1:1のラインアンドスペースパターンを形成した。現像済ウエハーを切断したものを断面SEM（走査型電子顕微鏡）で観察し、0.30  $\mu\text{m}$ のラインアンドスペースを1:1で

30 解像する露光量（最適露光量=Eop、 $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ）における分離しているラインアンドスペースの最小線幅（ $\mu\text{m}$ ）を評価レジストの解像度とした。

【0162】各レジストの組成及び評価結果を表2に示す。なお、表2において、溶剤及び塩基性化合物は下記の通りである。また、溶剤はすべてFC-430（住友スリーエム（株）製）を0.01重量%含むものを用いた。

【0163】

【表2】



| 実施例   | 樹脂<br>(重量部)        | 酸発生剤<br>(重量部) | 溶解制御剤<br>(重量部) | 塩基性化合物<br>(重量部)  | 溶剤<br>(重量部)    | 最適露光量<br>(mJ/cm <sup>2</sup> ) | 解像度<br>(μm) | 形状 |
|-------|--------------------|---------------|----------------|------------------|----------------|--------------------------------|-------------|----|
| II-1  | Polymer 1<br>(80)  | PAG 1<br>(1)  | —              | TEA<br>(0.063)   | PGMEA<br>(480) | 24.0                           | 0.22        | 矩形 |
| II-2  | Polymer 2<br>(80)  | PAG 1<br>(1)  | —              | TEA<br>(0.063)   | PGMEA<br>(480) | 25.0                           | 0.20        | 矩形 |
| II-3  | Polymer 3<br>(80)  | PAG 1<br>(1)  | —              | TEA<br>(0.063)   | PGMEA<br>(480) | 24.0                           | 0.20        | 矩形 |
| II-4  | Polymer 4<br>(80)  | PAG 1<br>(1)  | —              | TEA<br>(0.063)   | PGMEA<br>(480) | 26.0                           | 0.22        | 矩形 |
| II-5  | Polymer 5<br>(80)  | PAG 1<br>(1)  | —              | TEA<br>(0.063)   | PGMEA<br>(480) | 26.0                           | 0.22        | 矩形 |
| II-6  | Polymer 6<br>(80)  | PAG 1<br>(1)  | —              | TEA<br>(0.063)   | PGMEA<br>(480) | 22.0                           | 0.20        | 矩形 |
| II-7  | Polymer 7<br>(80)  | PAG 1<br>(1)  | —              | TEA<br>(0.063)   | PGMEA<br>(480) | 21.0                           | 0.20        | 矩形 |
| II-8  | Polymer 8<br>(80)  | PAG 1<br>(1)  | —              | TEA<br>(0.063)   | PGMEA<br>(480) | 20.0                           | 0.22        | 矩形 |
| II-9  | Polymer 9<br>(80)  | PAG 1<br>(1)  | —              | TEA<br>(0.063)   | PGMEA<br>(480) | 19.0                           | 0.20        | 矩形 |
| II-10 | Polymer 10<br>(80) | PAG 1<br>(1)  | —              | TEA<br>(0.063)   | PGMEA<br>(560) | 24.0                           | 0.22        | 矩形 |
| II-11 | Polymer 11<br>(80) | PAG 1<br>(1)  | —              | TEA<br>(0.063)   | PGMEA<br>(560) | 26.0                           | 0.24        | 矩形 |
| II-12 | Polymer 12<br>(80) | PAG 1<br>(1)  | —              | TEA<br>(0.063)   | PGMEA<br>(640) | 21.0                           | 0.24        | 矩形 |
| II-13 | Polymer 6<br>(80)  | PAG 2<br>(1)  | —              | TEA<br>(0.063)   | PGMEA<br>(480) | 22.0                           | 0.20        | 矩形 |
| II-14 | Polymer 6<br>(80)  | PAG 2<br>(1)  | —              | TMMEA<br>(0.118) | PGMEA<br>(480) | 24.0                           | 0.20        | 矩形 |
| II-15 | Polymer 6<br>(80)  | PAG 2<br>(1)  | —              | TMMEA<br>(0.173) | PGMEA<br>(480) | 24.0                           | 0.22        | 矩形 |
| II-16 | Polymer 7<br>(70)  | PAG 2<br>(1)  | DRR 1<br>(10)  | TEA<br>(0.063)   | PGMEA<br>(480) | 17.0                           | 0.22        | 矩形 |
| II-17 | Polymer 7<br>(70)  | PAG 2<br>(1)  | DRR 2<br>(10)  | TEA<br>(0.063)   | PGMEA<br>(480) | 18.0                           | 0.22        | 矩形 |
| II-18 | Polymer 7<br>(70)  | PAG 2<br>(1)  | DRR 3<br>(10)  | TEA<br>(0.063)   | PGMEA<br>(480) | 23.0                           | 0.22        | 矩形 |
| II-19 | Polymer 7<br>(70)  | PAG 2<br>(1)  | DRR 4<br>(10)  | TEA<br>(0.063)   | PGMEA<br>(480) | 20.0                           | 0.20        | 矩形 |
| II-20 | Polymer 7<br>(80)  | PAG 2<br>(1)  | ACC 1<br>(4)   | TEA<br>(0.063)   | PGMEA<br>(480) | 19.0                           | 0.22        | 矩形 |
| II-21 | Polymer 7<br>(80)  | PAG 2<br>(1)  | ACC 2<br>(4)   | TEA<br>(0.063)   | PGMEA<br>(480) | 23.0                           | 0.22        | 矩形 |

PGMEA：プロピレングリコールメチルエーテルアセテート

TEA：トリエタノールアミン

TMMEA：トリスメトキシメトキシエチルアミン

TMMEA：トリスメトキシエトキシメトキシエチルアミン

表2の結果より、本発明のレジスト材料が、KrFエキシマレーザ露光において、高感度かつ高解像性であることが確認された。

【0164】〔実施例III〕本発明のレジスト材料について、ArFエキシマレーザ露光における解像性の評価を行った。

〔実施例III-1、2〕レジストの解像性の評価

上記と同様に、表3に示す組成でレジスト材料を調製し

た。レジスト液を90℃、90秒間ヘキサメチルジシラザンを噴霧したシリコンウエハー上へ回転塗布し、110℃、90秒間の熱処理を施して、厚さ0.5μmのレジスト膜を形成した。これをArFエキシマレーザーステッパ（ニコン社製、NA=0.55）を用いて露光し、110℃、90秒間の熱処理を施した後、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて60秒間バドル現像を行い、1:1のラインアンドスペースパターンを形成した。現像済ウエハーを切断したものを断面SEM（走査型電子顕微鏡）で観察し、0.25μmのラインアンドスペースを1:1で解像する露光量（最適露光量=Eop、mJ/cm<sup>2</sup>）における分離しているラインアンドスペースの最小線幅（μm）を評価レジストの解像度とした。

40

50

【0165】各レジストの組成及び評価結果を表3に示す。なお、表3において、溶剤及び塩基性化合物は下記の通りである。また、溶剤はすべてFC-430（住友スリーエム（株）製）を0.01重量%含むものを用い\*

【0166】  
【表3】

| 実施例   | 樹脂<br>(重量部)       | 酸発生剤<br>(重量部) | 塩基性化合物<br>(重量部)  | 溶剤<br>(重量部)    | 最適露光量<br>(mJ/cm <sup>2</sup> ) | 解像度<br>( $\mu$ m) | 形状 |
|-------|-------------------|---------------|------------------|----------------|--------------------------------|-------------------|----|
| III-1 | Polymer 6<br>(80) | PAG 1<br>(1)  | TEA<br>(0.063)   | PGMEA<br>(480) | 16.0                           | 0.15              | 矩形 |
| III-2 | Polymer 6<br>(80) | PAG 2<br>(1)  | TMMEA<br>(0.118) | PGMEA<br>(480) | 17.0                           | 0.15              | 矩形 |

PGMEA：プロピレングリコールメチルエーテルアセテート

TEA：トリエタノールアミン

TMMEA：トリスメトキシメトキシエチルアミン ※

※表3の結果より、本発明のレジスト材料が、ArFエキシマレーザー露光において、高感度かつ高解像性であることが確認された。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード (参考)

H 0 1 L 21/027

H 0 1 L 21/30

5 0 2 R

(72)発明者 西 恒寛

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1  
信越化学工業株式会社新機能材料技術研究所内

(72)発明者 畠山 潤

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1  
信越化学工業株式会社新機能材料技術研究所内

(72)発明者 金生 剛

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1  
信越化学工業株式会社新機能材料技術研究所内

F ターム (参考) 2H025 AA02 AA09 AA14 AB16 AC04

AC06 AC08 AD03 BE00 BE10

BG00 CB08 CB41 CB55 FA12

4J032 CA25 CA32 CB03 CB04 CB05

CG00

(72)発明者 長谷川 幸士

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1  
信越化学工業株式会社新機能材料技術研究所内

4J100 AK32R AL08S AR09P AR09Q

AR11P AR11Q BA02S BA03P

BA11P BA13P BA15P BA15Q

BB01P BB18P BC03P BC03Q

BC03S BC04Q BC04S BC07Q

BC07S BC08Q BC09Q BC09S

BC22S BC53P BC53S CA03

CA05 CA06 JA38

(72)発明者 渡辺 武

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1  
信越化学工業株式会社新機能材料技術研究所内